

**Darstellung und ESR=
Spektroskopische Untersuchung
von
Amino=Cyanoalkyl=Radikalen**

Inaugural=Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

**vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn**

von
Eberhardt Deuschle
aus Biedenkopf

Marburg/Lahn 1978

DARSTELLUNG UND ESR - SPEKTRO -
SKOPISCHE UNTERSUCHUNG VON
AMINO - CYANOALKYL - RADIKALEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

EBERHARDT DEUSCHLE

aus Biedenkopf

Marburg/Lahn 1978



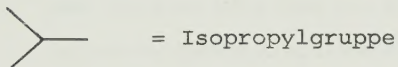
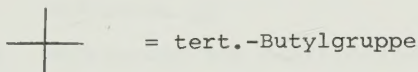
Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation angenommen am : 12.12.1978
Tag der mündlichen Prüfung : 20.12.1978
Berichterstatter : Prof. Dr. H.G. Aurich
Mitberichterstatter : Prof. Dr. A. Berndt

Allgemeiner Hinweis:

In der vorliegenden Arbeit sind die Verbindungen mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.

Die hochgestellten Zahlen verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern und im Text wurden folgende Abkürzungen verwendet:



Ar = aromatischer Rest

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:
H.G.Aurich, E.Deuschle und W.Weiss, J.Chem.Res.(S),
1977, 301 ; J.Chem.Res.(M), 1977, 3457-3478



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
B <u>α-(N,N-Diaryl)amino-α-cyanobenzyl- Radikale</u>	6
B 1 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung des α -(N,N-Diphenyl)ami- no- α -cyanobenzyl-Radikals <u>11a</u> ; Analyse und Interpretation der ESR-Spektren	6
B 2 Die Spindichteverteilung in den α -(N,N- Diaryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikalen <u>11</u>	19
B 3 Diskussion der Spindichteverteilung in den α -(N,N-Diaryl)amino- α -cyanobenzyl- Radikalen <u>11</u>	25
B 4 Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Darstellung des α -(N,N-Diphenyl)- amino- α -cyanobenzyl-Radikals <u>11a</u>	27
C <u>α-(N-Alkyl,N-aryl)amino-α-cyanobenzyl- Radikale</u>	30
C 1 Darstellung von α -(N-Alkyl,N-aryl)ami- no- α -cyanobenzyl-Radikalen	30

C 2	ESR-Spektren und Kopplungskonstanten der α -(N-Alkyl,N-aryl)amino- α -cyano- benzyl-Radikale <u>19</u>	32
C 3	Die Spindichteverteilung in den α -(N- Alkyl,N-aryl)amino- α -cyanobenzyl- Radikalen <u>19</u>	36
C 4	Diskussion der Spindichteverteilung in den α -(N-Alkyl,N-aryl)amino- α -cy- anobenzyl-Radikalen <u>19</u>	38
C 5	Vergleich der Spindichten und der Be- ständigkeit der α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale <u>11</u> und der α -(N-Alkyl,N-aryl)amino- α -cyanobenzyl- Radikale <u>19</u>	39
C 6	Reaktion von 2-(N-Alkyl,N-aryl)amino- 2-arylacetonitrilen <u>20</u> mit Aminyl-Radi- kalen	40
C 7	Reaktionen von Aminoarylacetonitrilen mit tert.-Butylhydroperoxid <u>28</u>	43
D	<u>Radikale, bei denen die Amino-cyanoal- kyl-Gruppierung in ein Ringsystem ein- gebaut ist</u>	45
D 1	Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von 5-Alkyl-6-cyano-5,6-	

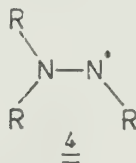
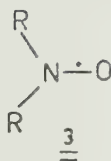
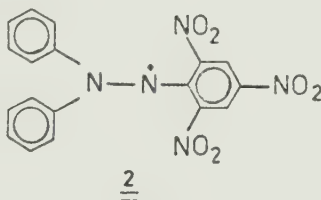
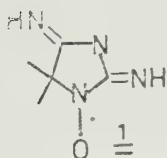
	dihydrophenanthridinyl-Radikalen <u>31</u>	45
D 2	Die Spindichteverteilung im 6-Cyan-5-methyl-5,6-dihydrophenanthridinyl-Radikal <u>31a</u>	50
D 3	Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von 1-Alkyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolyl-Radikalen <u>35</u> und 2-Alkyl-1-cyan-1,2-dihydroisochinolyl-Radikalen <u>36</u>	52
D 4	Die Spindichten im 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikal <u>35</u> und im 1-Cyan-2-methyl-1,2-dihydroisochinolyl-Radikal <u>36</u>	57
D 5	Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung des 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolyl-Radikals <u>44</u>	59
D 6	Die Spindichteverteilung im 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolyl-Radikal <u>44</u>	62
D 7	Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung des 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-Radikals <u>53</u>	63
D 8	Die Spindichteverteilung in den Radikalen <u>53</u> und <u>55</u>	65
D 9	Vergleich der Spindichteverteilungen in den Amino-cyanoalkyl-Gruppierungen der verschiedenen Radikaltypen	67

E	<u>Versuch zur Darstellung eines Amino- cyanoalkyl-Radikals ohne weiteren De- lokalisierungsbereich</u>	69
F	<u>Versuche zur Darstellung von Amino- cyanoalkyl-Radikalen mit einer Dial- kylamino-Gruppe</u>	72
G	<u>Versuch zur Darstellung von Amino-cy- anoalkyl-Radikalen mit einer Alkyl- Gruppe oder Wasserstoff am zentralen Kohlenstoffatom</u>	74
H	<u>Versuch zur Darstellung von Amino- cyanoalkyl-Radikalen mit verminderter Donorfähigkeit des Stickstoffatoms</u>	79
I	<u>Versuche zur Darstellung von Radikalen mit einer anderen Donatorgruppe, als der Aminogruppierung</u>	80
J	<u>Radikale mit anderen Acceptorgruppen als der Nitrilgruppe</u>	84
J 1	Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von acyclischen Radika- len mit einer Estergruppierung	84

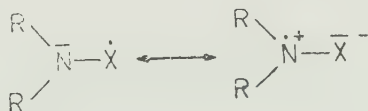
J	2	Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von cyclischen Radikalen mit einer Estergruppierung	87
J	3	Die Spindichteverteilung im 2-Carbo- methoxy-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl- Radikal <u>112</u> und im 2-Carbomethoxy-1- methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikal <u>114</u>	91
J	4	Vergleich der Spindichteverteilungen in den Radikalen mit Estergruppierung mit den Spindichteverteilungen in den entsprechenden Radikalen mit Cyano- Gruppe	92
K		<u>Zusammenfassung</u>	93
L		<u>Experimenteller Teil</u>	98
L	1	Vorbemerkungen	98
L	2	Ausgangsprodukte	99
L	3	Darstellungsmethoden	101
L	4	Darstellung von Radikallösungen	114
M		<u>Literaturverzeichnis</u>	117

A Einleitung und Problemstellung

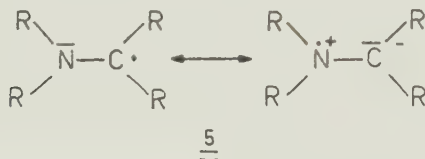
Seit im Jahre 1901 O.Piloty und B.G.Schwerin¹⁾ das Porphyrexid 1 und im Jahre 1922 S.Goldschmidt und K.Renn²⁾ das Diphenylpikrylhydrazyl 2 darstellten, sind beständige Vertreter der Aminyloxide 3 und der Hydrazyle 4 bekannt.



Aminyloxide und Hydrazyle zeichnen sich durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen Stickstoff und Sauerstoff, bzw. Stickstoff und Stickstoff aus.



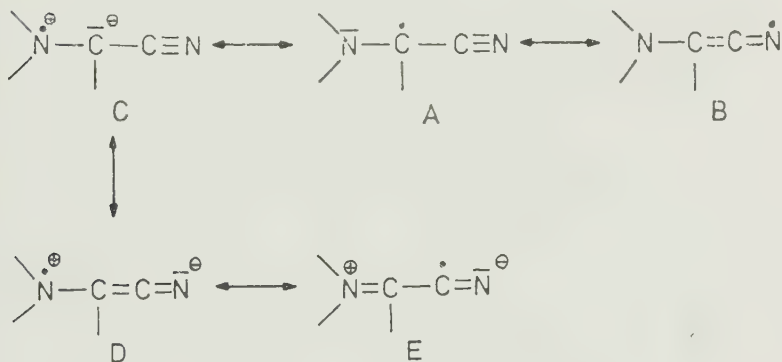
Eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons zwischen Stickstoff und Kohlenstoff ist auch für Radikale des Typs 5 zu erwarten.



Solche Radikale sollten durch geeignete Acceptorgruppen am Kohlenstoffatom stabilisiert werden. In diesem Fall kann man die Radikale 5 als Kohlenstoffradikale mit einer Donor- (NR_2) und einer Acceptorgruppe ansehen.

Die Frage der Stabilisierung von Radikalen durch einen Donator- und einen Acceptorsubstituenten (push-pull-Substitution) wurde erstmals von A.T.Balaban³⁾ diskutiert. Allerdings wird hier der Begriff Stabilität noch für die Beständigkeit (persistence) im Sinne einer erhöhten Lebensdauer benutzt. Seit der grundlegenden Diskussion von K.U.Ingold⁴⁾ beginnt sich hier eine klare Trennung der Begriffe Beständigkeit (persistence) und Stabilisierung (stabilization) durchzusetzen. Dabei versteht man unter der Stabilisierung eines Radikals eine durch Delokalisierung bewirkte Energieabsenkung im Vergleich zum Methyl- bzw. entsprechenden Alkylradikal, die sich in einer

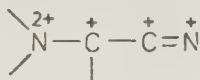
verringerten C-H-Dissoziationsenergie bei der Bildung des Radikals aus dem Kohlenwasserstoff bemerkbar macht, ohne daß damit Aussagen über die relative Lebensdauer des Radikals verbunden werden. Als ein solches Donator-Acceptor-Paar zur Stabilisierung von Kohlenstoffradikalen bieten sich die Aminogruppe einerseits und die Cyanogruppe andererseits an. Die Stabilisierung eines Alkylradikals durch diese beiden Substituenten läßt sich mit Hilfe des Valence-Bond-Formalismus durch die Grenzformeln A - E veranschaulichen.



Dabei wird die Formulierung von D und E nur durch die Kombination der beiden Substituenten möglich, was A.R. Katritzky⁵⁾ mit dem Begriff "Merostabilisierung" beschreibt. Andererseits können solche Amino-cyano-alkylradikale aber auch einfach als 4-Zentren-5- π -Elektronen-Radikale aufgefaßt werden, d.h., Heteroanaloge

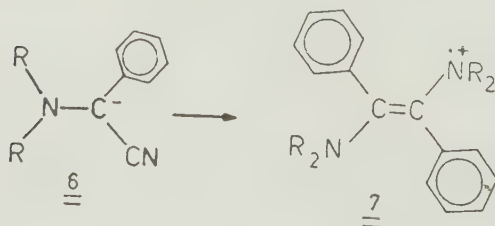
des Butadienyl-Anion-Radikals, die von der erhöhten Elektronegativität der Stickstoffatome im σ -Gerüst profitieren.

5 π -Elektronen

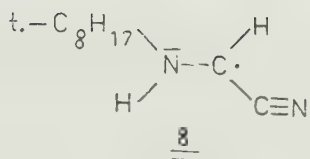


Um die Frage der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in derartigen Systemen zu klären, sollte versucht werden, solche Amino-cyano-alkylradikale darzustellen und ESR-spektroskopisch zu untersuchen.

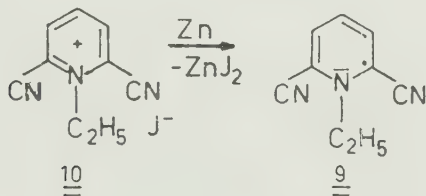
Zu Beginn dieser Arbeit waren in der Literatur die erfolglosen Versuche von A.R.Katritzky⁵⁾ beschrieben, α -(N,N-Dialkyl)amino- α -cyanobenzylradikale darzustellen. Der Versuch, diese Radikale durch Oxidation von 2-(N,N-Dialkyl)amino-2-arylacetonitrilanionen 6 mit Jod zu erzeugen, lieferte jedoch die Kationenradikale 7.



Andererseits hatte aber L.de Vries⁶⁾ im Jahre 1973 über die Darstellung eines beständigen Radikals aus tert.-Oktylaminomalodinitril berichtet, dem er die Struktur 8 zuschrieb.



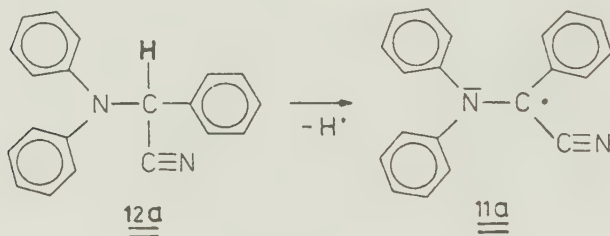
Ebenfalls bekannt war das von A.R.Katritzky⁷⁾ dargestellte 2,6-Dicyano-1-ethylpyridinyl-Radikal 9, das aus 2,6-Dicyano-1-ethylpyridiniumjodid 10 durch Reduktion mit Zink erhalten wurde.



B α -(N,N-Diaryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale

B 1 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung des α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikals 11a; Analyse und Interpretation der ESR-Spektren

Das α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikal 11a ist aus 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenyl-acetonitril 12a auf vier verschiedenen Wegen zu erhalten.

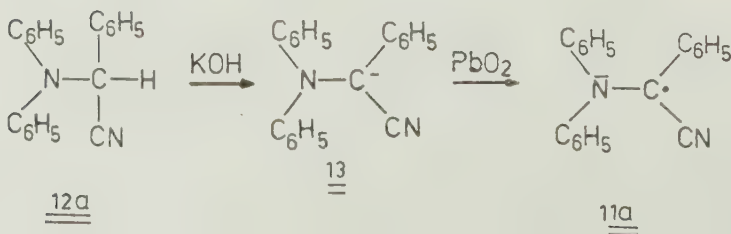


I: Wasserstoffabstraktion mit tert.-Butoxyradikalen

II: Wasserstoffabstraktion mit Aminylradikalen

III: Erhitzen einer entgasten benzolischen Lösung von 12a

IV: Ueberführen von 12a in das Anion 13 mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Dicyclohexano-18-Krone-6 und anschließende Oxidation zum Radikal 11a mit Bleidioxid.



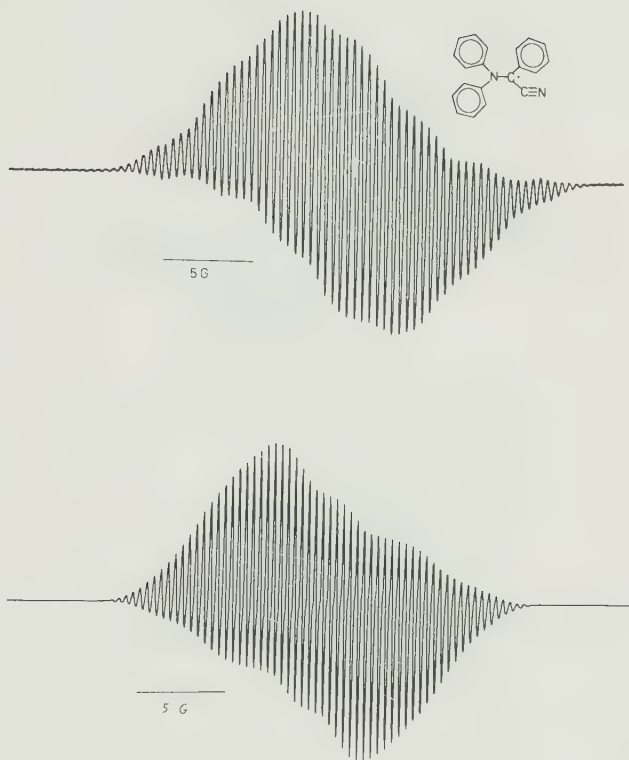


Abb. 1: ESR-Spektrum von 11a in Benzol bei 20 C
darunter Computersimulation

Wegen der komplexen Hyperfeinstruktur konnten dem Spektrum des Radikals 11a die Kopplungskonstanten nicht unmittelbar entnommen werden. Die Analyse er-

folgte daher in der Weise, daß in die meta-Positionen der Phenylkerne tert.-Butylgruppen eingeführt wurden, was eine entscheidende Vereinfachung der ESR-Spektren ergab⁸⁾.

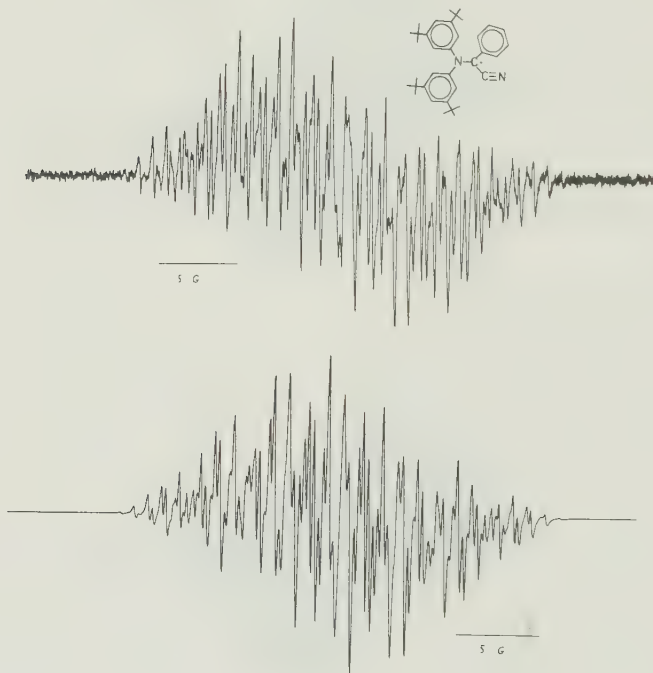


Abb. 2: ESR-Spektrum von 11c in Benzol bei 20 C
darunter Computersimulation

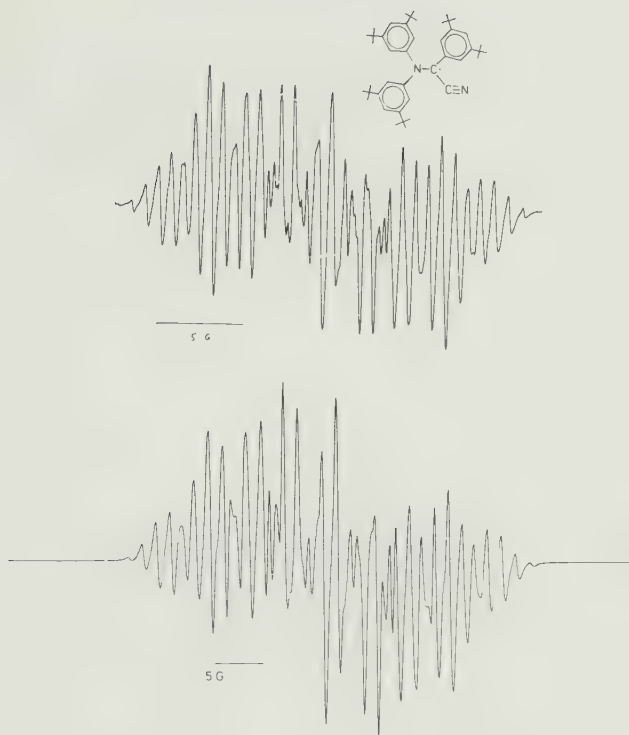


Abb. 3: ESR-Spektrum von $\text{ll}\underline{\underline{\text{d}}}$ in Benzol bei 20 C
darunter Computersimulation

Die ^{15}N -Markierung in der Nitrilgruppe von $\text{ll}\underline{\underline{\text{d}}}$ gestattete es, aus den verschiedenen Gesamtlängen der beiden Spektren mit den unterschiedlichen Stickstoffisotopen die ungefähre Größe dieser Stickstoffkopplung zu ermitteln ($a^{15}\text{N} = 1,4 \text{ a}^{14}\text{N}$, Dublett- statt Triplet-Aufspaltung)⁹⁾.

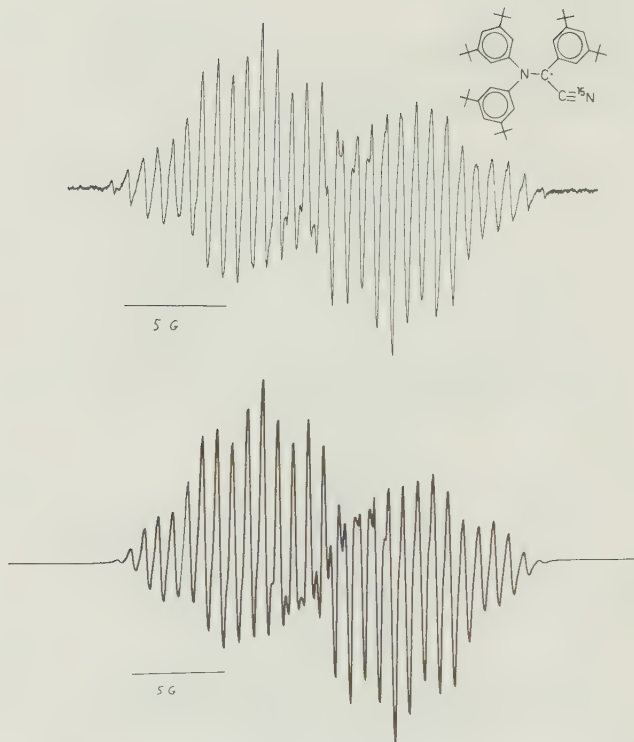


Abb. 4: ESR-Spektrum von $\text{11d-}^{15}\text{N}$ in Benzol bei 20 C
darunter Computersimulation

Einen Hinweis auf die Größe der para-Protonenkopplung des an das Radikalzentrum gebundenen Phenylkerns erhält man durch Ersatz des Wasserstoffatoms gegen ein Fluoratom, das bei gleicher Aufspaltung die etwa 2,3-2,4-fache Protonenkopplung aufweist^{10,11,12}.

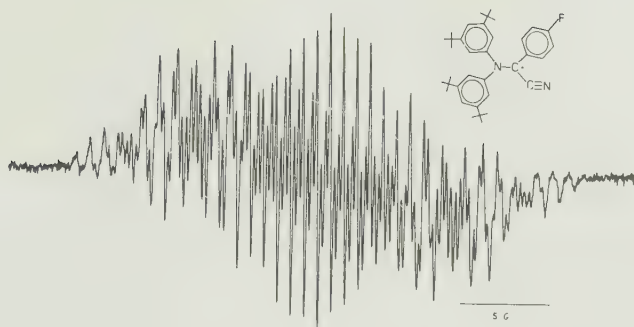


Abb 5: ESR-Spektrum von 11e in Benzol bei 20 C

Für die zugehörigen ortho-Protonen wurde die gleiche, eventuell geringfügig kleinere Kopplungskonstante erwartet, wie für das para-Proton. Damit ließ sich die Zahl der Interpretationsmöglichkeiten stark einschränken. Die Computersimulation der Spektren mit den angenommenen Parametersätzen wurde unter geringer Variation der Kopplungskonstanten so lange fortgeführt, bis optimale Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren erreicht wurde. Eine wesentliche Absicherung der so erhaltenen Resultate stellt die Tatsache dar, daß innerhalb der Reihe 11a-11d diese Übereinstimmung mit praktisch kaum veränderten Kopplungskonstanten erzielt wurde.

Um die Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons in den an das Radikalzentrum gebundenen Phenylkern Ar^1 zu verringern, wurden α -(N,N-Diaryl) amino- α -cyanobenzyl-Radikale dargestellt, bei denen

der Phenylkern Ar^1 durch ortho-ständige, sperrige Substituenten verdreht ist. Auf diese Weise sollte versucht werden, herauszufinden, ob die Beständigkeit der α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale wesentlich mit der Stabilisierung der Radikale durch die push-pull-Substituenten zusammenhängt, oder vielmehr in der sterischen Abschirmung des Radikalzentrums begründet liegt.

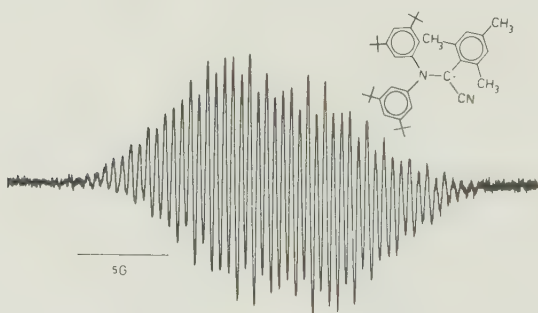


Abb. 6: ESR-Spektrum von 11i in Benzol bei 20 C

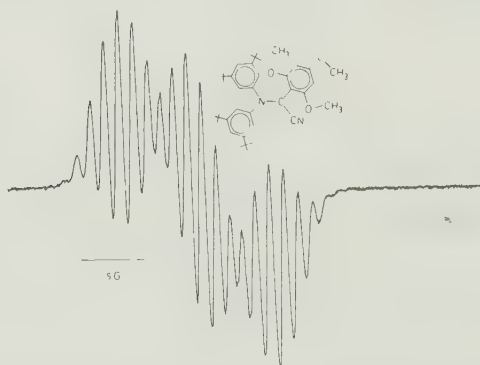


Abb 7: ESR-Spektrum von 11j in Benzol bei 20 C

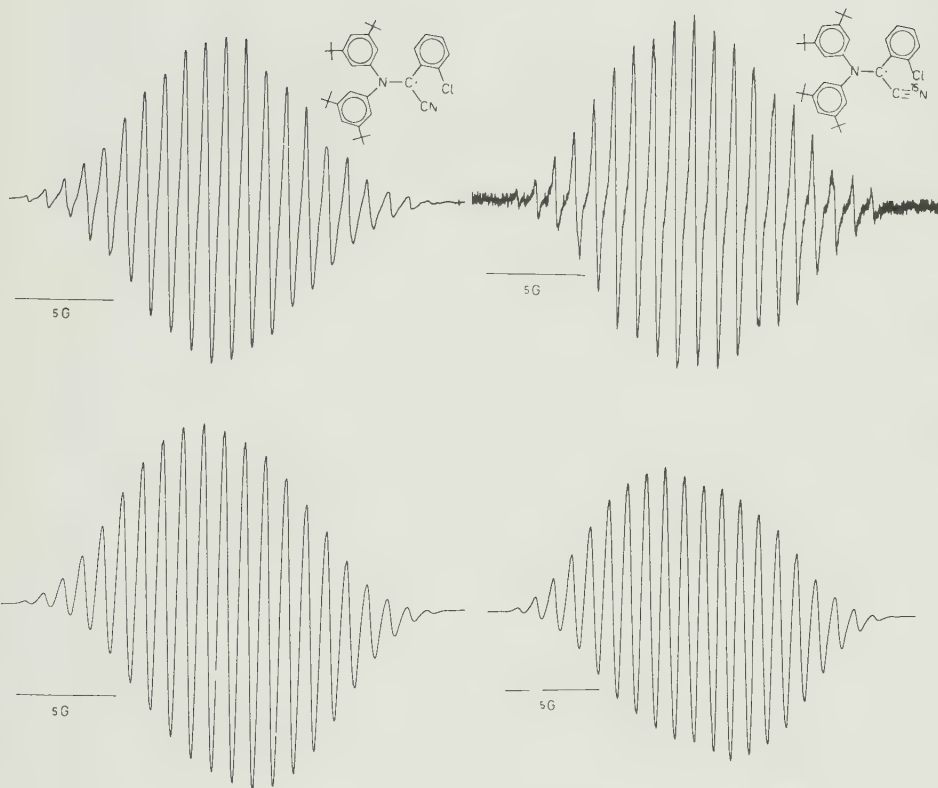


Abb. 8: ESR-Spektrum von 111; darunter Computersimulation

Abb. 9: ESR-Spektrum von 111-¹⁵N; darunter Computersimulation

Vermessen in Benzol bei 20 C

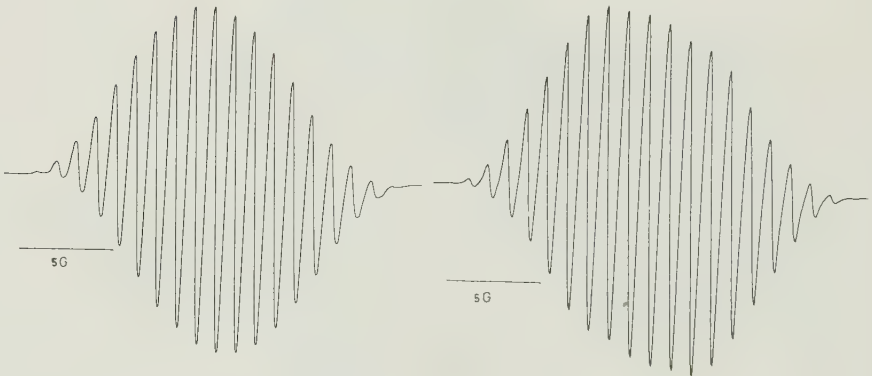
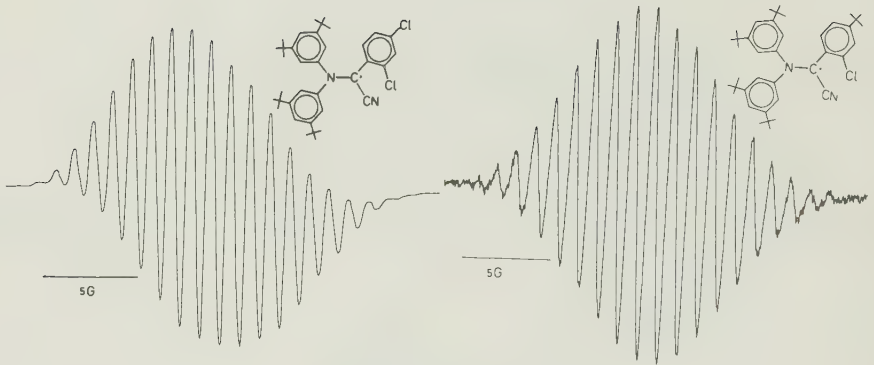


Abb 10: ESR-Spektrum von 11m; darunter Computersimulation

Abb 11: ESR-Spektrum von 11n; darunter Computersimulation

vermessen in Benzol bei 20 C

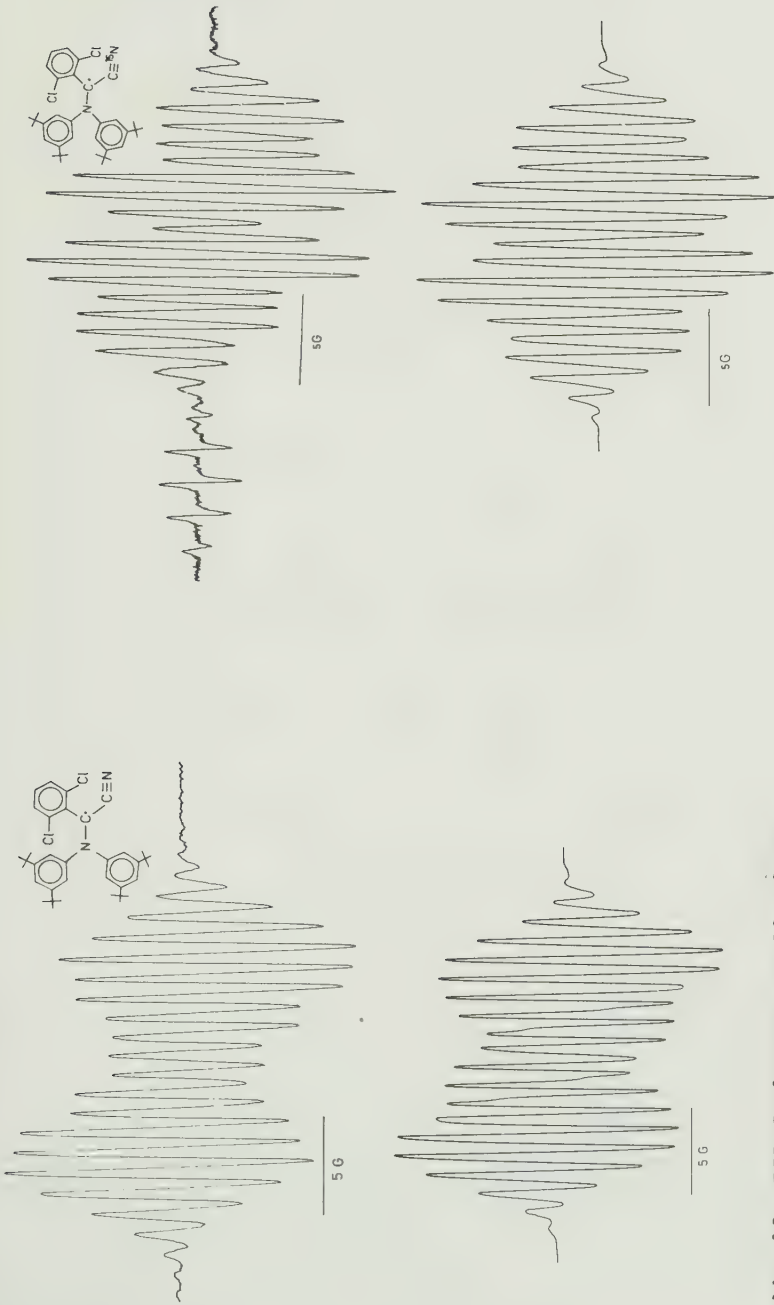


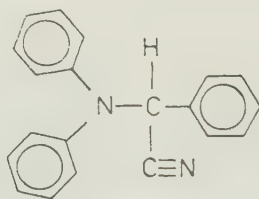
Abb. 12: ESR-Spektrum von 11p; darunter Computersimulation

vermessen in Benzol bei 20 C

Abb. 13: ESR-Spektrum von 11p-¹⁵N; darunter Computersimulation. Die ersten 5 Linien gehören nicht zum Spektrum von 11p-¹⁵N.

Ausgangsverbindungen zur Erzeugung der Radikale

11a - 11p

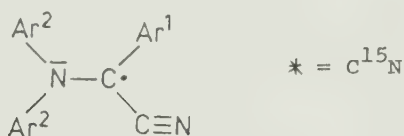


12a

- 12a 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitril
- 12b 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)acetonitril
- 12c 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-phenylacetonitril
- 12d 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril
- 12e 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(4-fluorphenyl)acetonitril
- 12f 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2-methylphenyl)-acetonitril
- 12g 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(2-methylphenyl)acetonitril
- 12h 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)acetonitril
- 12i 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(2,4,6-trimethylphenyl)acetonitril
- 12j 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acetonitril
- 12k 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2-chlorphenyl)-acetonitril

- 12l 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-
2-(2-chlorphenyl)acetonitril
- 12m 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-
2-(2,4-dichlorphenyl)acetonitril
- 12n 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-
2-(2-chlor-4-tert-butylphenyl)acetonitril
- 12o 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2,6-dichlorphenyl)-
acetonitril
- 12p 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-
2-(2,6-dichlorphenyl)acetonitril

Tabelle 1: Kopplungskonstanten(Gauss) und g-
Faktoren der α -(N,N-Diaryl)amino- α -
cyanobenzyl-Radikale 11



	Ar^1	Ar^2
<u>11a</u>	C_6H_5	C_6H_5
<u>11b</u>	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^t-(3,5)$	C_6H_5
<u>11c</u>	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^t-(3,5)$
<u>11d</u>	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^t-(3,5)$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^t-(3,5)$
<u>11e</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-(4)$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^t-(3,5)$
<u>11f</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(2)$	C_6H_5
<u>11g</u>	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(2)$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^t-(3,5)$
<u>11h</u>	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-(2,4,6)$	C_6H_5
<u>11i</u>	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3-(2,4,6)$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Bu}_2^t-(3,5)$

<u>11j</u>	$C_6H_2(OCH_3)_3-(2,4,6)$	$C_6H_3Bu_2^t-(3,5)$
<u>11k</u>	$C_6H_4Cl-(2)$	C_6H_5
<u>11l</u>	$C_6H_4Cl-(2)$	$C_6H_3Bu_2^t-(3,5)$
<u>11m</u>	$C_6H_3Cl_2-(2,4)$	$C_6H_3Bu_2^t-(3,5)$
<u>11n</u>	$C_6H_3Cl-(2)-Bu^t-(4)$	$C_6H_3Bu_2^t-(3,5)$
<u>11o</u>	$C_6H_3Cl_2-(2,6)$	C_6H_5
<u>11p</u>	$C_6H_3Cl_2-(2,6)$	$C_6H_3Bu_2^t-(3,5)$

			Ar^1				Ar^2	
	a_{amino}^N	a_{cyano}^N	a_O^H	a_m^H	a_p^H	a_O^H	a_m^H	a_p^H
<u>11a</u>	2,19	1,99	2,87	1,23	3,32	0,82	0,41	0,82
<u>11c</u>	2,28	2,01	3,14	1,05	3,4	0,82	----	0,82
<u>11d</u>	2,26	2,05	2,95	----	3,32	0,77	----	0,77
<u>11d</u> *	2,26	3,1	2,95	----	3,32	0,77	----	0,77
<u>11l</u>	3,2	2,0	2,1	1,04	2,1	1,04	----	1,04
<u>11l</u> *	3,2	2,93	2,1	1,04	2,1	1,04	----	1,04
<u>11m</u>	3,2	2,0	2,1	1,06	----	1,06	----	1,06
<u>11n</u>	3,2	2,0	2,1	1,02	----	1,02	----	1,02
<u>11p</u>	3,9	2,17	----	1,1	1,1	1,1	----	1,1
<u>11p</u> *	3,9	2,9	----	1,1	1,1	1,1	----	1,1

g-Faktoren

<u>11a</u>	2,0028	<u>11m</u>	2,0032
<u>11j</u>	2,0030	<u>11n</u>	2,0030
<u>11l</u>	2,0030	<u>11p</u>	2,0030

B 2 Die Spindichte Verteilung in den α -(N,N-Diaryl) amino- α -cyanobenzyl-Radikalen 11

Die ermittelten Kopplungskonstanten erlauben eine Aussage über die Spindichte an einer Reihe von Positionen in den Radikalen 11a - 11p, so daß sich ein ungefähres Bild über die gesamte Spindichte Verteilung ergibt, auch wenn über die absolute Größe der Spindichte am Kohlenstoffatom C₁ keine exakten Angaben gemacht werden können. So läßt sich ρ^C in den einzelnen Positionen der Phenylkerne Ar¹ und Ar² mit Hilfe der McConnell-Beziehung^{13,14)} (1) bestimmen.

$$(1) \quad a^H = Q_{CH}^H \rho^C \quad (Q_{CH}^H = -27 \text{ G})$$

Für die C'-C $\equiv$ N Gruppierung kann für die C'-C-Bindung eine sp²-sp-Verknüpfung angenommen werden, für die σ -Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eine sp-sp-Verknüpfung. Das einsame Elektronenpaar am Stickstoff besetzt ein sp-Hybrid. Für die Stickstoffaufspaltung gilt dann:

$$(2) \quad a^N = (P^N + Q_{NC}^N) \rho^N + Q_{CN}^N \rho^C$$

P^N beschreibt hier außer der 1s-Polarisation auch jene Polarisation der 2s-Schale, die durch die Anwesenheit des freien Elektronenpaares am Stickstoff verursacht werden kann.^{15a)}

Die empirische Ermittlung der Polarisationsparameter durch Rieger und Fraenkel^{15b)} lieferte am

Beispiel der Nitril-Anionenradikale:

$$(P^N + Q_{NC}^N) = 23,1 \text{ G} \quad \text{und}$$

$$Q_{CN}^N = -6,8 \text{ G}$$

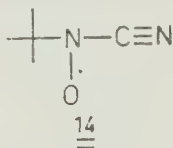
Die aus MO-Daten erhaltenen Spindichten zeigen, daß das Verhältnis $R = \rho_C / \rho_N$ der Nitrilgruppe etwa konstant ist. Damit vereinfacht sich die Beziehung

(2) für die Stickstoffkopplung:

$$(3) \quad a^N = (P^N + Q_{NC}^N + RQ_{CN}^N) \rho^N = K_{NN}^N \rho^N$$

Der Kopplungsparameter des Cyan-Stickstoffes ist damit nur der π -Spindichte am Stickstoff proportional, wobei sich $K_{NN}^N = 18,9 \text{ G}$ ergibt.

Daß diese Ergebnisse auch auf andere Radikalklassen übertragbar sind, wurde an Hand des tert.-Butyl-cyano-aminyloxids¹⁶⁾ 14 gezeigt. H. Czepluch¹⁷⁾ hat das ¹⁷O-markierte tert.-Butyl-cyano-aminyloxid dargestellt und folgende ESR-Daten ermittelt:



$$a^N = 9,25 \text{ G}$$

$$a_{CN}^N = 1,7 \text{ G}$$

$$a^{17\text{O}} = 20,6 \text{ G}$$

Mit Hilfe von $a^O = Q_{OO}^O \rho^O$ 18)

$$a^N = Q_{NN}^N \rho^N \quad 18) \quad , \quad ,$$

der Beziehung (3) und den Polarisationsparametern

$$Q_{OO}^O = 35,28 \text{ G} \quad 18) \quad \text{und}$$

$$Q_{NN}^N = 33,11 \text{ G} \quad 18)$$

lassen sich die Spindichten an den Atomen der Aminyloxidgruppierung berechnen:

$$\rho^N = 0,279 \quad \text{und}$$

$$\rho^O = 0,584$$

Damit verbleibt für die Spindichte in der Nitrilgruppe:

$$\rho_{CN}^N + \rho_{CN}^C = 0,137$$

Mit Beziehung (3) errechnet man aus $a_{CN}^N = 1,7 \text{ G}$

$$\rho_{CN}^N = 0,090 \text{ und somit für } \rho_{CN}^C = 0,047.$$

Das Verhältnis $R = \rho_{CN}^C / \rho_{CN}^N = 0,047/0,090 = 0,522$ entspricht den von Rieger und Fraenkel^{15b)} ermittelten Werten.

Setzt man zur Ueberprüfung die so erhaltenen Werte

$$\rho_{CN}^N \text{ und } \rho_{CN}^C \text{ in Beziehung (2) ein, so erhält man}$$

$$a^N = 23,1 \text{ G} \times 0,09 - 6,8 \text{ G} \times 0,047 = 1,76 \text{ G}.$$

Die gute Uebereinstimmung mit dem experimentellen Wert $a^N = 1,7 \text{ G}$ zeigt, daß die vereinfachte Beziehung (3) auch auf andere Radikaltypen übertragbar ist, so daß sie auch auf die Radikale II anwendbar sein sollte.

Zur Ermittlung von ρ_{CN}^N kann man also folgendermaßen verfahren:

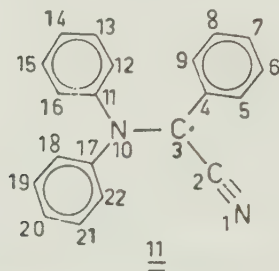
- 1) Ermittlung von ρ_{CN}^N aus a^N mit Hilfe von (3)
- 2) Ermittlung von ρ_{CN}^C aus a^N und ρ_{CN}^N mit Hilfe von (2), oder einfacher mit $R = \rho_{CN}^C / \rho_{CN}^N \sim 0,5-0,7$.

Schließlich läßt sich ρ_{amino}^N mit Hilfe von

$$a^N = Q_{NN}^N \rho^N \quad \text{und} \quad Q_{NN}^N = 28,6 \text{ G}^{19)} \text{ abschätzen.}$$

Die so aus den experimentellen Daten ermittelten Spindichten sind in Tabelle 2 den Werten gegenüber gestellt, die mit Hilfe der McLachlan-Methode theoretisch berechnet wurden.

Tabelle 2: Spindichte Verteilung in den α -Amino-
 α -cyanobenzyl-Radikalen 11



	<u>11a</u>		<u>11c</u>		<u>11d</u>
Pos.	Exp.	Theor.	Exp.	Exp.	
1	0,105	0,118	0,106	0,108	
2	0,064	0,015	0,065	0,065	
3		0,474			
4		-0,035			
5;9	0,106	0,103	0,116	0,109	
6;8	-0,046	-0,034	-0,039		
7	0,123	0,128	0,126	0,123	
10	0,077	0,084	0,080	0,079	
11;17		-0,015			
12;16 } 18;22 }	0,03	0,029	0,03	0,029	
14;20	0,03	0,029	0,03	0,029	
13;15 } 19;21 }	-0,015	-0,017			

Pos.	<u>111</u>		<u>11p</u>	
	Exp.	Theor.	Exp.	Theor.
1	0,106	0,101	0,115	0,119
2	0,065	0,024	0,072	0,032
3		0,441		0,508
4		-0,011		-0,004
5;9	0,078	0,077		0,040
6;8	-0,039	-0,026	a)	-0,014
7	0,078	0,086	0,041	0,046
10	0,112	0,110	0,136	0,105
11;17		-0,003		-0,001
12;16	} 0,039	0,033	0,041	0,031
18;22				
14;20	0,039	0,040	0,041	0,039
13;15	}	-0,015		-0,015
19;21				

a) Ueber die McConnell-Beziehung ^{13,14)} (1) berechnet man $\rho^C = -0,041$. Der Wert für ρ^C dürfte aber zahlenmäßig geringer als -0,041 sein, da wegen der starken Verdrillung des Phenylkerns Ar^1 der Beitrag einer π - σ -Wechselwirkung mit in a^H eingeht ^{20,21)}. Möglicherweise ist auch in den Radikalen 111, 11m und 11n ρ^C zahlenmäßig etwas niedriger, obwohl hier der Effekt infolge der geringeren Verdrillung deutlich kleiner sein sollte.

Die negativen Spindichten in den meta-Positionen der Phenylkerne ergeben sich auf Grund theoretischer Ueberlegungen. Dieser Effekt wurde von P. Bronetti und S. Ferroni²²⁾, sowie von F. C. Adam und S. J. Weissman²³⁾ am Beispiel des Triphenylmethyl-Radikals entdeckt und durch eine erweiterte HMO-Theorie erklärt, die die Elektronenkorrelation und die daraus folgende Spinentkopplung der p-Elektronen von π -Bindungen berücksichtigt.²⁴⁾

Die theoretischen Spindichten ergeben sich aus von A. D. McLachlan⁴⁰⁾ verfeinerten quantenmechanischen Näherungsverfahren, in denen Heteroatome durch Störparameter berücksichtigt und die Verdrillung von Substituenten durch Verringerung der Ueberlappungsintegrale (hier: $k_{3-4}, k_{10-11}, k_{10-17}$) simuliert werden^{41,42)}.

Verwendete Parameter:

$$\begin{array}{lll} \underline{11a}: & h_1 = 1,0 & k_{1-2} = 2,0 \quad \lambda = 1,2 \\ & h_{10} = 1,1 & k_{2-3} = 1,0 \\ & & k_{3-4} = 0,9 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \underline{111}: & h_1 = 1,0 & k_{3-4} = 0,75 \quad \lambda = 1,2 \\ & h_{10} = 1,0 & k_{3-10} = 1,2 \\ & k_{1-2} = 2,0 & k_{10-11} = 0,85 \\ & k_{2-3} = 0,9 & k_{10-17} = 0,85 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 \underline{\underline{11p}}: & h_1 = 1,0 & k_{1-2} = 2,0 \quad \lambda = 1,2 \\
 & h_{10} = 1,0 & k_{2-3} = 0,9 \\
 & & k_{3-4} = 0,5 \\
 & & k_{3-10} = 1,2 \\
 & & k_{10-11} = 0,8 \\
 & & k_{10-17} = 0,8
 \end{array}$$

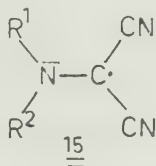
B 3 Diskussion der Spindichteverteilung in den α -(N,N-Diaryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikalen 11

Eine vergleichende Analyse der Spindichteverteilung in den Radikalen 11a - 11p zeigt, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons sowohl in die Nitrilgruppe, als auch zum Aminostickstoff und in die ihm benachbarten Phenylkerne grundsätzlich relativ gering ist.

Mit der Bedingung $\sum \rho = 1$ und der Annahme, daß sich an den Brückenkohlenstoffatomen der Phenylkerne eine negative Spindichte befindet, die in der Größenordnung der Spindichte an den jeweiligen meta-Positionen liegt²⁵⁾, läßt sich abschätzen, daß die Spindichte am zentralen Kohlenstoffatom C₃ des α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikals 11a etwa $\rho^C = 0,47$ beträgt. Das Radikal 11a muß also von der Spindichteverteilung her als Benzylradikal mit einer mäßigen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die beiden Substituenten

Cyano- und Aminogruppierung aufgefaßt werden. Die ortho-substituierten Radikale $\underline{\underline{11f}}$ - $\underline{\underline{11p}}$, insbesondere das 2,6-disubstituierte Radikal $\underline{\underline{11p}}$ zeigen dagegen eine beträchtliche Verdrillung des Arylkerns Ar^1 , wie aus den erheblich reduzierten Spindichten an den Kohlenstoffatomen dieses Phenylkerns geschlossen werden muß. Diese stark verringerte Delokalisierung in den Arylrest Ar^1 von $\underline{\underline{11p}}$ führt zu einem kaum merklichen Anwachsen von $\rho_{\text{CN}}^{\text{N}}$ und $\rho_{\text{CN}}^{\text{C}}$ und zu einer mäßigen Vergrößerung der Spindichte $\rho_{\text{amino}}^{\text{N}}$, die allerdings mit einem absoluten Wert von 0,136 relativ klein bleibt. Die Spindichte am zentralen Kohlenstoffatom C_3 wächst dabei auf etwa $\rho^{\text{C}} = 0,5-0,55$ an. Damit wird eindeutig gezeigt, daß in den α -Amino- α -cyanobenzyl-Radikalen der größte Teil der Spindichte am Alkylkohlenstoffatom zu finden ist und die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Donatorsubstituenten Aminogruppe und den Acceptorsubstituenten Cyanogruppe in relativ geringem Maße erfolgt. Die Ergebnisse der ausgeführten McLachlan-Rechnungen stützen diese Aussagen. Insofern unterscheiden sich die von mir untersuchten Radikale von den von L. de Vries²⁶⁾ beschriebenen Radikalen des Typs $\underline{\underline{15}}$ mit einer Aminogruppe und zwei Cyanogruppen, für die auf Grund ihrer Kopplungskonstanten eine stärkere

Delokalisierung in die Aminogruppe angenommen werden muß.



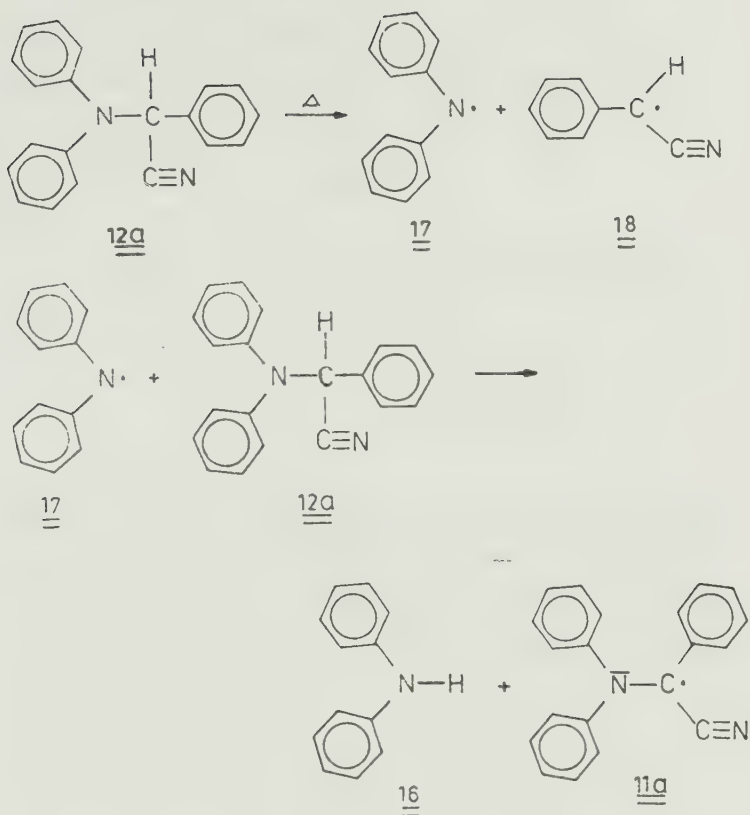
Die relativ große Beständigkeit der Radikale 11a - 11p ist wohl hauptsächlich auf die gute sterische Abschirmung des zentralen Kohlenstoffatoms durch die Substituenten zurückzuführen.

B 4 Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Darstellung des α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikals 11a

Beim Erhitzen einer entgasten benzolischen Lösung von 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitril 12a in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme entsteht das Radikal 11a. Bei dieser Reaktion tritt eine intensive Rotfärbung auf, die aber nicht dem Radikal selbst zugeschrieben werden kann, da die Rotfärbung beim Zutritt von Sauerstoff über längere Zeit bestehen bleibt, während das ESR-Signal des Radikals verschwindet. Um den Reaktionsverlauf aufzuklären, wurde das 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitril 12a 24 Stunden in siedendem Benzol - nicht unter Ausschluß von Luftsauerstoff -

erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie und der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie untersucht. Dabei zeigte sich, daß als Hauptprodukt das unveränderte Nitril 12a wieder zurückgewonnen worden war. Das Massenspektrum zeigt keinen Peak bei größeren atomaren Masseneinheiten als 248, was dem M^+ -Peak des Moleküls 12a entspricht. Im ^1H -NMR-Spektrum tauchte neben den Signalen des Moleküls 12a ein Aminoprotonensignal auf. Das Integralverhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen war größer als 15 : 1, wie es bei reinem 12a der Fall ist. Es wurde daher vermutet, daß eines der Reaktionsprodukte Diphenylamin 16 sei. Diese Vermutung wurde durch die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie bestätigt, bei der durch Vergleich mit authentischem Material Diphenylamin 16 nachgewiesen werden konnte.

Der Reaktionsverlauf muß daher folgendermaßen formuliert werden:



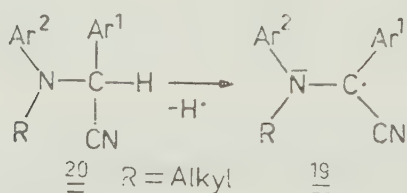
Dieser Reaktionsverlauf wird gestützt durch die Tatsache, daß der intensivste Peak im Massenspektrum des 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitrils 12a mit 168 atomaren Masseneinheiten der Diphenylaminogruppe entspricht und damit zeigt, daß die N-C-Einfachbindung die schwächste

Bindung im Molekül ist. Das Schicksal des entstehenden α -Cyanobenzyl-Radikals 18 konnte nicht geklärt werden, da seine Folgeprodukte in zu geringer Konzentration vorlagen.

C α -(N-Alkyl, N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale

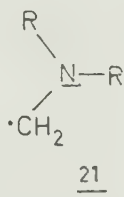
C 1 Darstellung von α -(N-Alkyl, N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikalen

Die Darstellung der α -(N-Alkyl, N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale 19 erfolgte durch Wasserstoffabstraktion aus 2-(N-Alkyl, N-aryl)amino-2-arylacetonitrilen 20.



Die Wasserstoffabstraktion gelang nur mit Aminyl-

radikalen, nicht jedoch mit tert.-Butoxy-Radikalen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß im Molekül 20 die Möglichkeit zur Wasserstoffabstraktion aus der Alkylgruppe besteht. Daraus resultierende Radikale reagieren so schnell ab, daß sie in Lösung nicht vermessen werden können. Radikale des Typs 21 konnten nur in einer Adamantan-Matrix vermessen werden.²⁷⁾



Im Gegensatz zu den tert.-Butoxy-Radikalen sind die Aminylradikale als schwache Wasserstoffabstraktoren bekannt, die anscheinend nur aktivierte Wasserstoffatome abstrahieren.^{28,29,30)} Überdies mußten zur Wasserstoffabstraktion Aminylradikale eingesetzt werden, die die gleichen Substituenten trugen, wie die Aminogruppierung in den 2-(N-Alkyl, N-aryl)amino-2-arylacetonitrilen 20, oder aber sterisch besonders stark gehindert waren, da sonst Radikale erhalten wurden, bei denen die Aminogruppierung ausgetauscht worden war. (s. Kap. C 6)

C 2 ESR-Spektren und Kopplungskonstanten der
 α -(N-Alkyl,N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-
 Radikale 19

Da auch die ESR-Spektren der Radikale 19 eine sehr komplexe Hyperfeinstruktur aufweisen, wurde die Analyse der ESR-Spektren in der gleichen Weise durchgeführt, wie im Falle des α -(N,N-Di-phenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikals 11a.

Ausgangsverbindungen zur Erzeugung der Radikale 19a - 19d :

- 20a 2-(N-Methyl,N-phenyl)amino-2-phenyl-acetonitril
- 20b 2-(N-Methyl,N-phenyl)amino-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril
- 20b-D₃ 2-(N-Phenyl,N-trideuteromethyl)amino-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril
- 20c 2-(N-Isopropyl,N-phenyl)amino-2-phenyl-acetonitril
- 20d 2-[N-Isopropyl,N-(3,5-di-tert-butyl-phenyl)]amino-2-phenylacetonitril

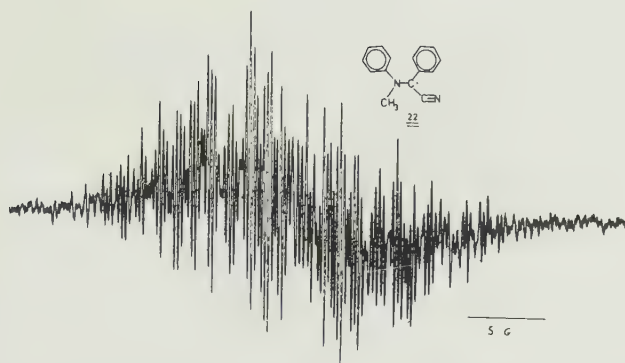


Abb. 14: ESR-Spektrum von 19a in Benzol bei 20 C

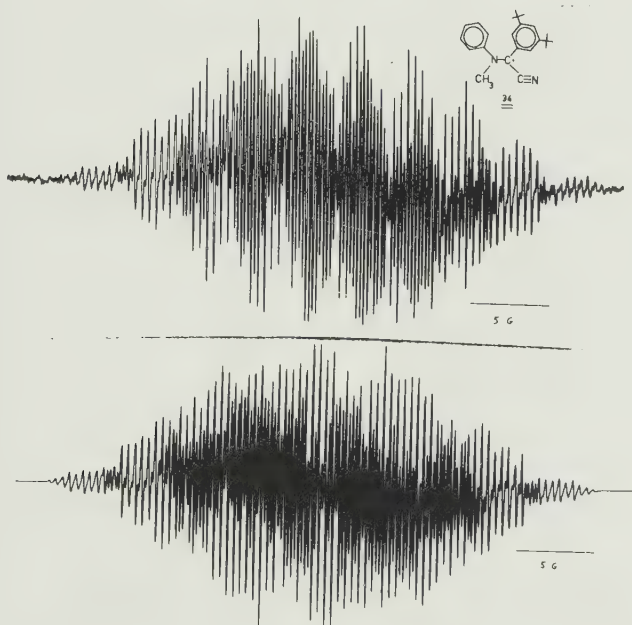


Abb. 15: ESR-Spektrum von 19b;darunter Compu-
simulation

vermessen in Benzol bei 20 C

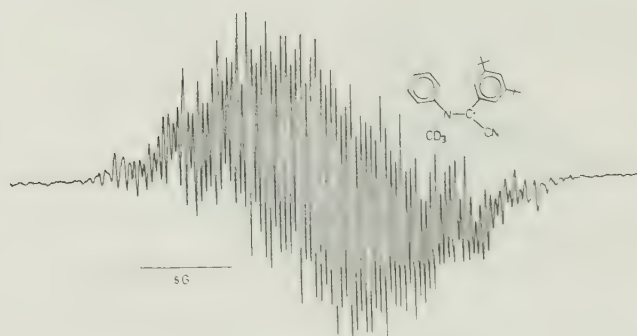


Abb. 16: ESR-Spektrum von 19b-D₃ in Benzol bei 20 C

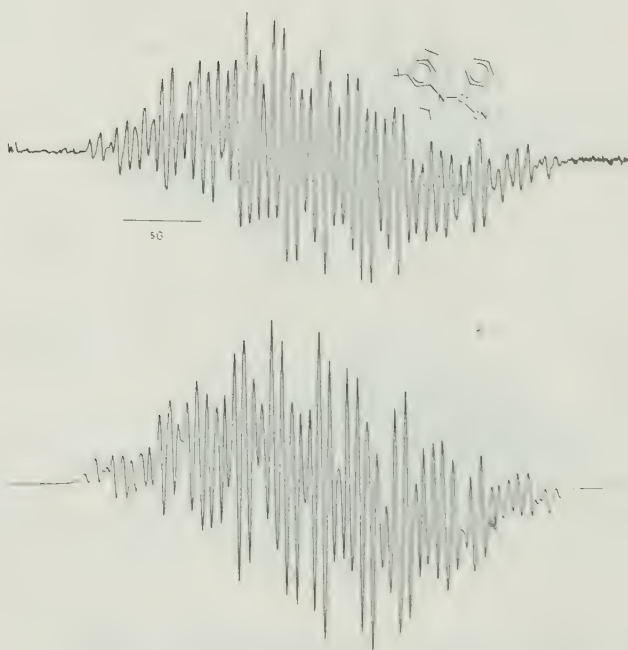
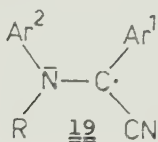


Abb. 17: ESR-Spektrum von 19d; darunter Computer-
simulation
vermessen in Benzol bei 20 C

Tabelle 3: Kopplungskonstanten(Gauss) und g-Faktoren der α -(N-Alkyl,N-aryl)-amino- α -cyanobenzyl-Radikale 19



R = Alkyl

	Ar ¹	Ar ²	Alkyl
<u>19a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃
<u>19b</u>	C ₆ H ₅ Bu ₂ ^t -(3,5)	C ₆ H ₅	CH ₃
<u>19b-D₃</u>	C ₆ H ₅ Bu ₂ ^t -(3,5)	C ₆ H ₅	CD ₃
<u>19d</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ Bu ₂ ^t -(3,5)	i-Prop

	<u>19a</u>	<u>19b</u>	<u>19d</u>
a ^N _{amino}	2,63	2,63	2,93
a ^N _{ciano}	2,15	2,15	2,25
a ^H _o	3,8	3,75	4,7
a ^H _m	1,1	----	1,1
a ^H _p	4,66	4,55	5,4
a ^H _o	0,9	0,93	0,72
a ^H _m	0,4	0,42	----
a ^H _p	0,9	0,93	0,8
a ^H _{alkyl}	3,3(3H)	3,32(3H)	----
g		2,0029	2,0030

Das ESR-Spektrum von 19b-D₃ wurde nicht vollständig analysiert, der Vergleich der Gesamtlängen von 19b und 19b-D₃ sicherte jedoch die Interpretation von 19b.

C 3 Die Spindichtevertelung in den α -(N-Alkyl,
N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale 19

Die Umrechnung der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten in die Spindichten erfolgt mit den in Kap.B2 angegebenen Beziehungen und Polarisationsparametern. Eine zusätzliche Möglichkeit zur Berechnung der Spindichte am Stickstoffatom der Aminogruppierung bietet die Beziehung

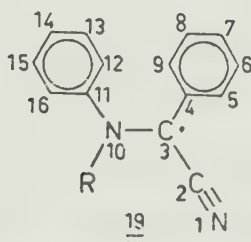
$$\begin{aligned} a_{N-CH_3}^H &= Q_{N-CH_3}^H \rho_{31}^N \quad \text{mit} \\ Q_{N-CH_3}^H &= 30 \text{ G} \quad 32) \end{aligned}$$

Mit dieser Beziehung ergibt sich in den Radikalen 19a und 19b eine Spindichte von $\rho_{\text{amino}}^N = 0,11$, die mit der nach Beziehung $a^N = Q_{NN}^N \rho^N$ (s.S.21) errechneten Spindichte von $\rho_{\text{amino}}^N = 0,092$ befriedigend übereinstimmt.

Den theoretischen Spindichten liegen folgende Parameter zu Grunde:

<u>19a</u>	h_1	$= 1,0$	k_{2-3}	$= 1,0$	k_{5-6}	$= 1,1$
	h_{10}	$= 1,0$	k_{3-4}	$= 1,1$	k_{8-9}	$= 1,1$
	k_{1-2}	$= 2,0$	k_{3-10}	$= 0,85$	k_{12-13}	$= 1,1$
					k_{15-16}	$= 1,1$
<u>19d</u>	h_1	$= 1,0$	k_{3-4}	$= 1,2$	k_{10-11}	$= 0,95$
	h_{10}	$= 1,0$	k_{3-10}	$= 0,85$	k_{12-13}	$= 1,1$
	k_{1-2}	$= 2,0$	k_{5-6}	$= 1,1$	k_{15-16}	$= 1,1$
	k_{2-3}	$= 1,0$	k_{8-9}	$= 1,1$		

Tabelle 4: Spindichte Verteilung in den α -(N-Alkyl, N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radi-
kalen 19



	<u>19a</u>		<u>19b</u>	<u>19d</u>	
Pos.	Exp.	Theor.	Exp.	Exp.	Theor.
1	0,114	0,108	0,114	0,119	0,101
2	0,071	0,011	0,071	0,073	0,012
3	-----	0,438	-----	-----	0,407
4	-----	-0,05	-----	-----	-0,052
5;9	0,141	0,141	0,139	0,147	0,159
6;8	-0,041	-0,048	-----	-0,041	-0,054
7	0,173	0,173	0,169	0,2	0,195
10	0,092	0,103	0,092	0,102	0,102
11	-----	-0,022	-----	-----	-0,021
12;16	0,033	0,029	0,034	0,027	0,025
13;15	-0,015	-0,019	-0,016	-----	-0,017
14	0,033	0,034	0,034	0,03	0,03

C 4 Diskussion der Spindichteverteilung in den α -(N-Alkyl,N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radi- kale 19

Die Radikale 19 weisen erwartungsgemäß eine größere Spindichte im Phenylrest Ar^1 auf, als die Radikale 11. Sie beträgt rund 75% der Spindichte im Phenylkern des unsubstituierten Benzylradikals.³³⁾ Die beiden Substituenten $\text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{CH}_3\text{-N-Ar}$ sollten bezüglich ihrer Raumbeanspruchung etwa der Methyl- und der Isopropylgruppe vergleichbar sein. Da für das mit Methyl- und Isopropylgruppe α -disubstituierte Benzylradikal ein Verdrillungswinkel von 0 - 10° abgeschätzt worden ist³⁴⁾, kann man annehmen, daß die Radikale 19 mit einem unverdrillten oder nur wenig verdrillten Phenylkern Ar^1 und trans-ständigen Phenylkernen vorliegen. Mit der Bedingung $\sum \rho = 1$ und der Annahme, daß sich an den Brückenkohlenstoffatomen der Phenylkerne eine negative Spindichte befindet, die in der Größenordnung der Spindichte an den jeweiligen meta-Positionen liegt²⁵⁾, läßt sich abschätzen, daß die Spindichte am zentralen Kohlenstoffatom C, etwa $0,43$ beträgt. Auch die α -(N-Alkyl, N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale 19 sind also als Benzylradikale mit einer mäßigen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die beiden Substi-

tuenten Cyano- und Aminogruppierung anzusehen.

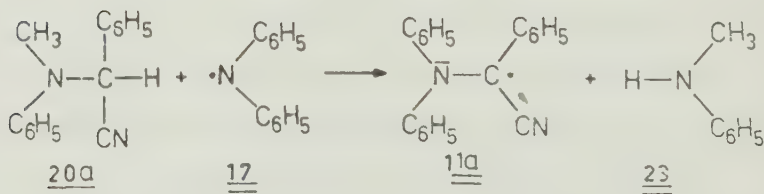
C 5 Vergleich der Spindichten und der Beständigkeit der α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale 11 und der α -(N-Alkyl,N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale 19

In beiden Radikaltypen ist die größte Spindichte am zentralen Kohlenstoffatom C₃ lokalisiert. Verringert man die Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons im Radikal 11 durch Verdrillung des Phenylkerns Ar¹, so erhöht sich die Spindichte an C₃. Verringert man die Delokalisierungsmöglichkeit durch Ersatz eines Phenylkerns der Aminogruppe durch eine Alkylgruppe, so erhöht sich die Spindichte im Phenylkern Ar¹. In beiden Fällen wird die Spindichte in den Substituenten Amino- und Cyanogruppe relativ wenig beeinflusst. Die Radikale 11 sind unter Sauerstoffausschluß wochenlang beständig, während die Radikale 19a und 19b unter den gleichen Bedingungen recht schnell abreagieren. Schon nach etwa 30 Minuten hat ihre Konzentration so weit abgenommen, daß keine brauchbaren ESR-Spektren mehr aufgenommen werden können. Die Beständigkeit der Radikale 19c und 19d liegt dagegen im Bereich von mehreren Stunden, obwohl sie eine etwa gleiche Spindichteverteilung aufweisen,

wie die Radikale 19a und 19b. Daraus muß geschlossen werden, daß die Beständigkeit der Radikale 11 und 19 hauptsächlich auf die gute sterische Abschirmung des zentralen Kohlenstoffatoms durch die Substituenten zurückzuführen ist.

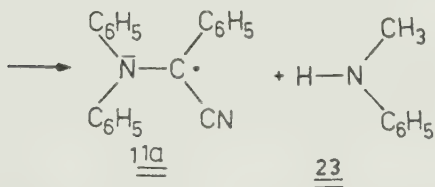
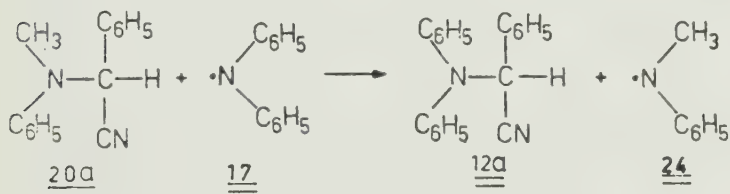
C 6 Reaktion von 2-(N-Alkyl,N-aryl)amino-2-aryl-acetonitrilen 20 mit Aminylradikalen

Beim Versuch, das α -(N-Methyl,N-phenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikal 19a aus 2-(N-Methyl,N-phenyl)-amino-2-phenylacetonitril 20a durch Wasserstoffabstraktion mit Diphenylaminylradikalen 17 zu erzeugen, die durch thermische Spaltung von Tetraphenylhydrazin erhalten wurden, entstand nicht das α -(N-Methyl,N-phenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikal 19a, sondern überraschenderweise das α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikal 11a.

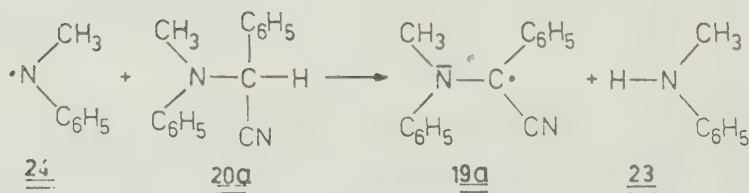
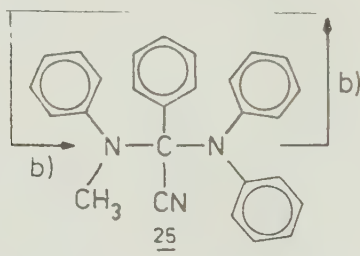
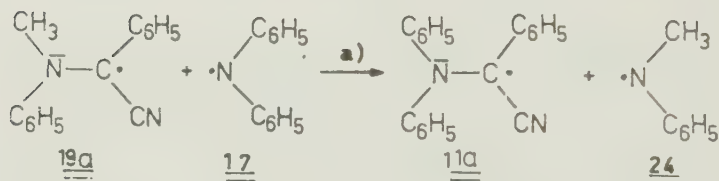
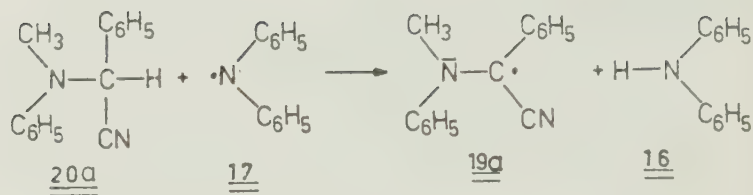


Für diese Reaktion scheinen zwei Wege möglich:

1) die direkte Substitution des Methyl-phenyl-aminylrestes im Nitril 20a durch das Diphenyl-aminylradikal 17, die zum Nitril 12a führen würde, aus dem dann das Wasserstoffatom abstrahiert wird.



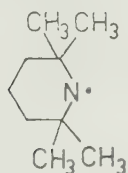
2) die primäre Wasserstoffabstraktion, bei der zunächst das Radikal 19a gebildet wird, das dann durch Substitution der Aminogruppierung in das Radikal 11a übergeht.



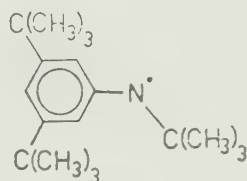
Diese angegebene Reaktionsweise erscheint wahrscheinlicher, als die auf Seite 41 angegebene. Ob Reaktionsweg a) oder b) durchlaufen wird, kann nicht entschieden werden.

Mit Aminylradikalen wie 26 und 27, deren Stickstoffatom sterisch gut abgeschirmt ist, kommt es dagegen

nicht zum Austausch der Aminogruppierung, sondern nur zur Wasserstoffabstraktion.



26

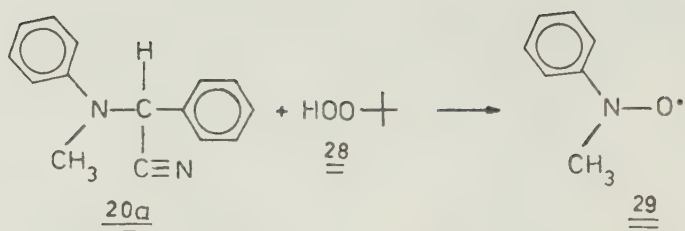


27

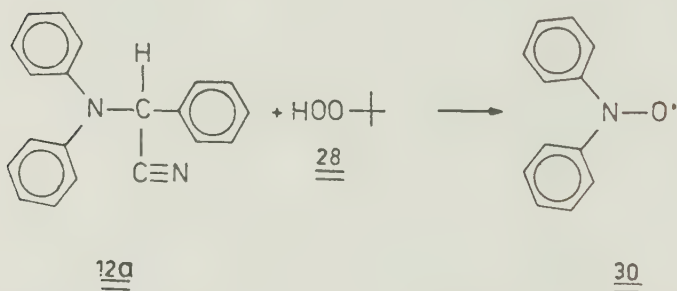
26 und 27 können thermisch oder photolytisch aus 1,1'-Azo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin³⁵⁾, bzw. aus 1,4-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)-1,4-di-tert-butyl-2-tetracen³⁶⁾ erzeugt werden.

C 7 Reaktionen von Aminoarylacetonitrilen mit tert.-Butylhydroperoxid 28

Belichtet man eine entgaste benzolische Lösung von 2-(N-Methyl,N-phenyl)amino-2-phenylacetonitril 20a in Gegenwart von tert.-Butylhydroperoxid 28 bei Raumtemperatur, so erhält man das ESR-Signal eines beständigen Radikals, das auf Grund der Kopplungskonstanten und der relativen Linienintensitäten des ESR-Spektrums als N-Methyl,N-phenylaminyloxid³⁷⁾ 29 identifiziert wurde.



2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitril 12a
 liefert entsprechend Diphenylaminyloxid³⁸⁾ 30.



Kopplungskonstanten der Aminyloxide 29 und 30:

29: $a^N = 10,2 \text{ G}$

30: $a^N = 10,5 \text{ G}$

$a_{\text{CH}_3}^H = 9,3 \text{ G}$

$a_{\text{O,p}}^H = 1,94 \text{ G}$

$a_{\text{O,p}}^H = 2,75 \text{ G}$

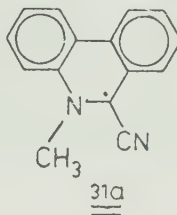
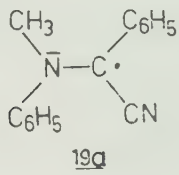
$a_m^H = 0,82 \text{ G}$

$a_m^H = 0,9 \text{ G}$

D Radikale, bei denen die Amino-cyanoalkylgruppierung in ein Ringsystem eingebaut ist

D 1 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von 5-Alkyl-6-cyano-5,6-dihydrophenanthridinyl-Radikalen 31

Im 2-(N-Methyl,N-phenyl)amino-2-cyanobenzyl-Radikal 19a befinden sich die Phenylkerne wahrscheinlich in trans-Stellung zueinander und sind wegen der geringeren sterischen Wechselwirkung stärker eingeebnet als im 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-cyanobenzyl-Radikal 11a. Eine noch weitergehende Einebnung des Systems sollte durch eine Verknüpfung der beiden Phenylkerne in cis-Stellung möglich sein, die zum Radikal 31a führt. Damit einher ginge eine verbesserte Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons in die Phenylkerne, die die Beständigkeit der Radikale vergrößern sollte, sowie eine besonders starke Reduzierung sterischer Effekte.



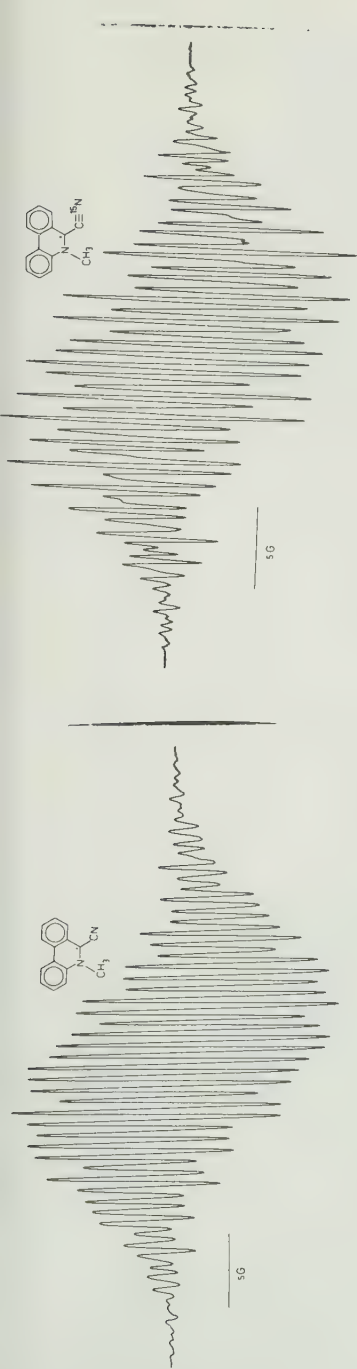


Abb. 18: ESR-Spektrum von 3,4darunter
Computersimulation

Abb. 19: ESR-Spektrum von 3,4-15
darunter Computersimulation

vermessen in Benzol bei 20 C

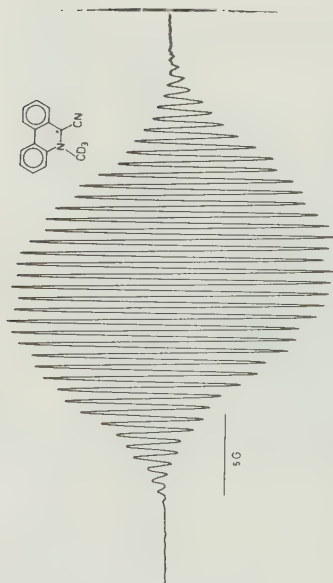


Abb 20: ESR-Spektrum von 3lb; darunter
Computersimulation

vermessen in Benzol bei 20 C

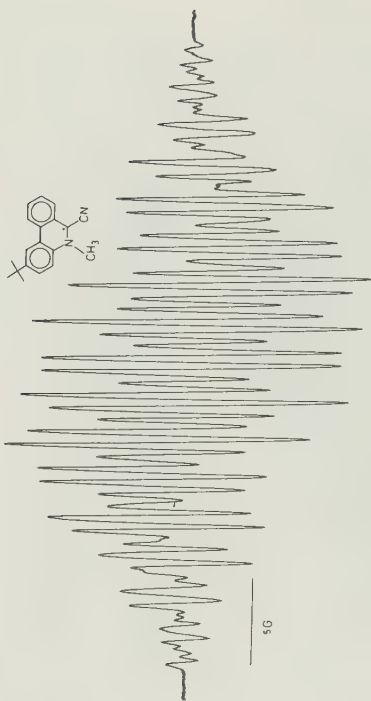


Abb. 21: ESR-Spektrum von 3lc; darunter
Computersimulation

Im Originalspektrum fehlt aus

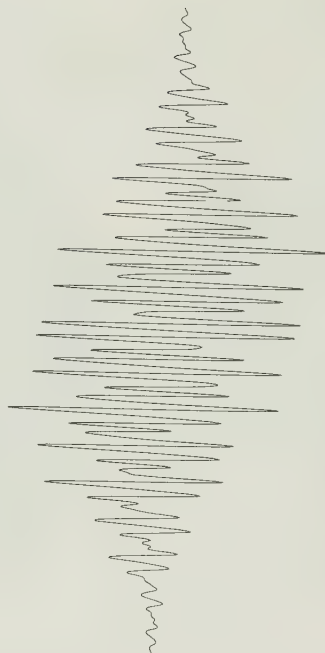
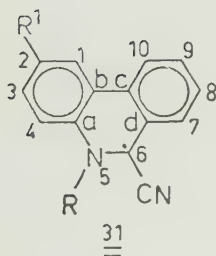


Tabelle 5 Kopplungskonstanten(Gauss) und g-Faktoren der 5-Alkyl-6-cyan-5,6-dihydro-phenanthridinyl-Radikale 31



	R	R ¹
<u>a</u>	CH ₃	H
<u>b</u>	CD ₃	H
<u>c</u>	CH ₃	C(CH ₃) ₃
<u>d</u>	C ₂ H ₅	H
*	= -C ¹⁵ N	

	<u>31a</u>	<u>31a</u> [*]	<u>31b</u>	<u>31c</u>
a ₅ ^N	4,85	4,85	4,85	5,0
a _{cyno} ^N	2,1	2,9(¹⁵ N) 2,1		2,2
a _{CH₃} ^H	4,2	4,2	0,7(D)	4,3
a ₁ ^H	0,9	0,9	0,9	0,9
a ₂ ^H	0,9	0,9	0,9	0,9
a ₃ ^H	1,4	1,4	1,4	1,4
a ₄ ^H	1,4	1,4	1,4	---
a ₇ ^H	2,9	2,9	2,9	2,9
a ₇ ^H	3,37	3,37	3,37	3,37
g	2,0028			

Die Protonenkopplungen der Positionen 3 und 10 sind so klein, daß sie in den Spektren der Radikale 31 nicht aufgelöst sind.

Die ESR-Spektren der Radikale 31d und 31d^{*} konnten

nicht auf der Basis der obigen Kopplungskonstanten rekonstruiert werden, da $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}$ nicht in der Größenordnung von $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ der Radikale 29a und 29a liegt und möglicherweise für $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}}$ zwei verschiedene Protonenkopplungen in Betracht gezogen werden müssen. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich auf eine für den Hyperkonjugationsmechanismus ungünstigere sterische Anordnung des Ethylrestes zurückzuführen.

D 2 Die Spindichte Verteilung im 6-Cyan-5-methyl-5,6-dihydrophenanthridinyl-Radikal 31a

Die Umrechnung der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten in die Spindichten erfolgt mit den in Kap. B 2 angegebenen Beziehungen und Polarisationsparametern. Den aus McLachlan-Rechnungen erhaltenen theoretischen Spindichten liegen folgende Parameter zu Grunde:

Für das heterocyclische Stickstoffatom:

$$h_{\text{N}} = 1,0 \quad k_{\text{CN}} = 1,0 \quad 43)$$

Für den Nitrilsubstituenten:

$$h_{\text{N}'} = 1,0 \quad k_{\text{CC}'} = 0,9 \quad k_{\text{C}'\text{N}'} = 2,0 \quad 44)$$

$$\lambda = 1,2$$

Tabelle 6: Die Spindichtevertelung im 5-Methyl-
6-cyan-5,6-dihydrophenanthridinyl-
Radikal 3la

Pos.	Exp.	Theor.
ρ_1	0,033	0,024
ρ_2	0,052	0,044
ρ_3		-0,014
ρ_4	0,052	0,08
ρ_5	0,17 ^{a)}	0,172
ρ_6		0,389
ρ_7	0,125	0,143
ρ_8	0,033	-0,045
ρ_9	0,107	0,117
ρ_{10}		-0,016
ρ_a		-0,031
ρ_b		0,003
ρ_c		0,068
ρ_d		-0,044
ρ_{cyano}^C	0,063	0,021
ρ_{cyano}^N	0,111	0,089

Die Zuordnung der experimentellen Spindichten der Tabelle 6 zu den jeweiligen Position des Radikals 3la erfolgte so, daß Uebereinstimmung mit den theoretisch berechneten Spindichten gegeben

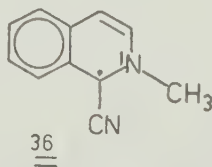
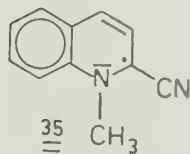
a) aus $a^N = \rho_{NN}^N \rho^N$ 19)

war und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das ESR-Spektrum des 2-tert-Butyl-substituierten Radikals 31c nur eine Protonenkopplung $a^H = 1,4 \text{ G}$ aufweist, während im ESR-Spektrum des Radikals 31a eine zweite Protonenkopplung $a^H = 1,4 \text{ G}$ zu finden ist.

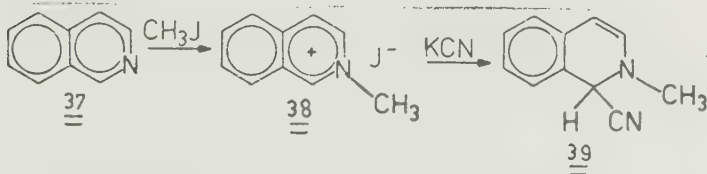
Durch die Einebnung und Verknüpfung der beiden Phenylkerne im Radikal 31a findet eine gleichmäßigere Verteilung der Spindichte in die beiden Phenylkerne statt, als im α -(N-Methyl,N-phenyl)-amino- α -cyanobenzyl-Radikal 19a. Die Spindichte am heterocyclischen Stickstoffatom von 31a ist auf etwa den doppelten Wert des Aminostickstoffatoms von 19a angewachsen, während die Spindichte in der Nitrilgruppe unverändert bleibt.

Die Beständigkeit von 31a ist erwartungsgemäß bedeutend größer, als die Beständigkeit von 19a.

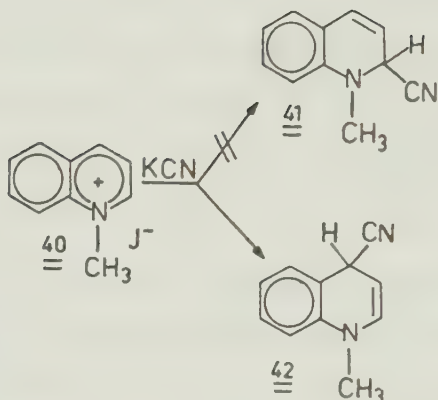
D 3 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von 1-Alkyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolyl-Radikalen 35 und 2-Alkyl-1-cyan-1,2-dihydroisochinolyl-Radikalen 36



Verringert man die Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons im 6-Cyan-5-methyl-5,6-dihydrophenanthridinyl- Radikal 31a durch formale Entfernung eines Phenylringes, so gelangt man zu den 1-Alkyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolyl-Radikalen 35, bzw. zu den 2-Alkyl-1-cyan-1,2-dihydroisochinolyl-Radikalen 36. Die Dihydroisochinolyl-Radikale 36 sind aus geeignet substituierten 1,2-Dihydroisochinolin⁴⁵⁾ 39 durch Wasserstoffabstraktion zugänglich. Die 1,2-Dihydroisochinoline 39 sind aus Isochinolin 37 durch Alkylierung mit Alkyljodid und anschließende Umsetzung mit Kaliumcyanid zu erhalten.⁴⁵⁾

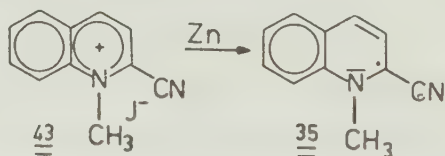


Die Darstellung der Dihydrochinolylradikale 35 erfolgte nicht auf diese Weise, da bei der Reaktion des Chinolin-Jodmethylen⁴⁶⁾ 40 mit Kaliumcyanid nicht das 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydrochinolin 41 entsteht, sondern das 4-Cyan-1-methyl-1,4-dihydrochinolin 42.⁴⁷⁾



Um zum gesuchten Radikal 35 zu kommen wurde daher folgender Weg eingeschlagen:

2-Cyanchinolin-Jodmethylat⁴⁸⁾ 43 wurde nach der Methode von A.R.Katritzky⁷⁾ in benzolischer Lösung mit Zink zum 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikal 35 reduziert.



Ausgangsverbindungen zur Darstellung der Radikale 35 und 36:

39 1-Cyan-2-methyl-1,2-dihydroisochinolin⁴⁵⁾

39-D₃ 1-Cyan-2-trideuteromethyl-1,2-dihydroisochinolin

43 2-Cyanchinolin-Jodmethylat⁴⁸⁾

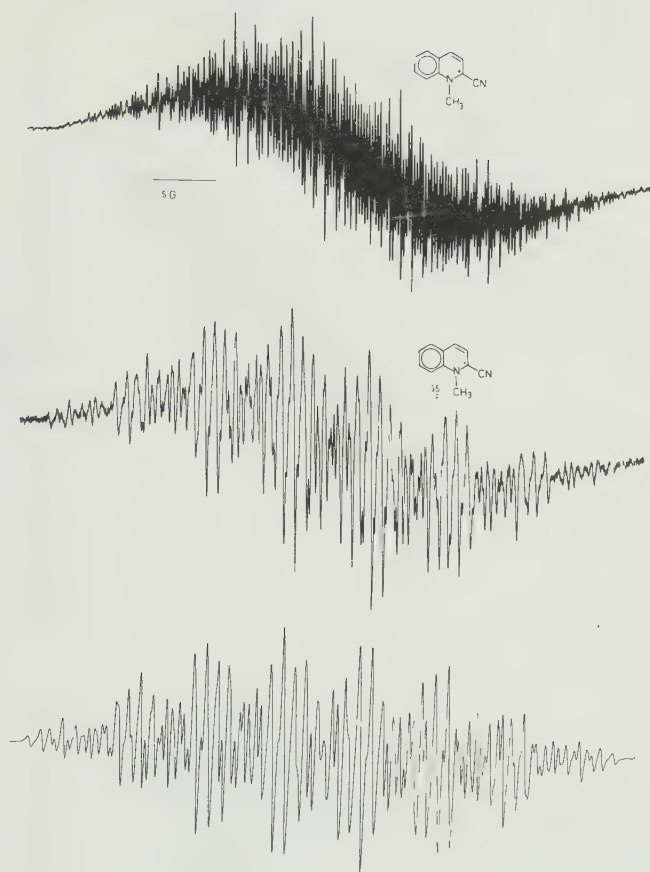


Abb. 22: ESR-Spektrum von **35**; oberes Bild: optimale Auflösung; unteres Bild: Computersimulation
Im mittleren Bild fehlt die erste Linie
Oben: vermessen in Benzol bei 20 °C
Mitte: vermessen in Toluol bei 0 °C

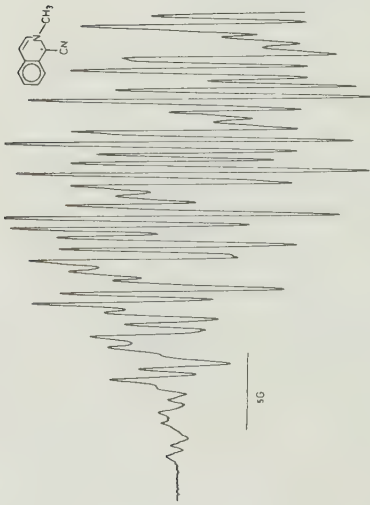


Abb. 23: ESR-Spektrum von 36; darunter
Computersimulation

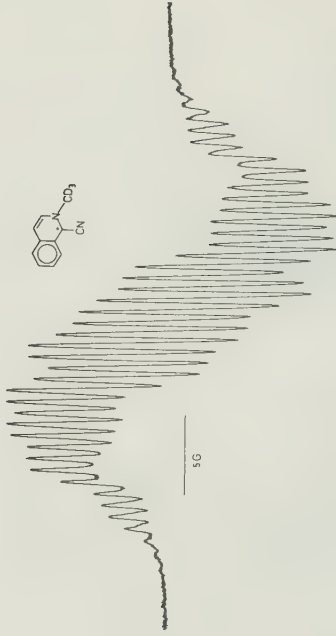
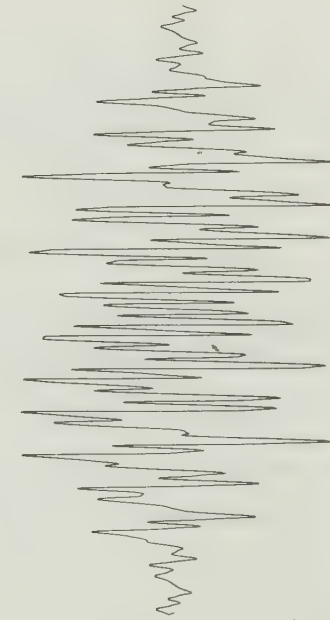


Abb. 24: ESR-Spektrum von 36-D₁; darunter
Computersimulation



vermessen in Benzol bei 20 C

Tabelle 7: Kopplungskonstanten(Gauss) und g-Faktoren des 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikals 35 und des 1-Cyan-2-methyl-1,2-dihydroisochinolyl-Radikals 36

	<u>35</u>	<u>36</u>	<u>36-D₃</u>
a^N	5,7	5,7	5,7
a_{Cyano}^N	1,7	2,2	2,2
$a_{\text{CH}_3}^H$	5,0	5,0	0,77 (D)
a^H	0,85	0,32	
a^H	0,85	0,7	0,7
a^H	1,4	2,95	2,95
a^H	1,4	4,8	5,0
a^H	3,6		
g	2,003	2,0028	

D 4 Die Spindichten im 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikal 35 und im 1-Cyan-2-methyl-1,2-dihydroisochinolyl-Radikal 36

Die Umrechnung der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten in die Spindichten erfolgt mit den in Kap. B 2 angegebenen Beziehungen und Polarisations-

tionsparametern. Damit ergeben sich die folgenden Spindichten:

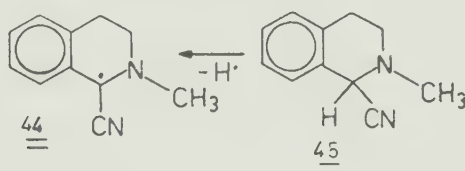
Tabelle 8: Die Spindichten im 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikal 35 und im 1-Cyan-2-methyl-1,2-dihydroisochinolyl-Radikal 36

Pos.	<u>35</u>	<u>36</u>
ρ^N	0,199	0,199
ρ_{cyano}^N	0,09	0,116
ρ_{cyano}^C	0,056	0,071
ρ^C	0,031	0,012
ρ^C	0,031	0,026
ρ^C	0,052	0,109
ρ^C	0,052	0,178
ρ^C	0,133	

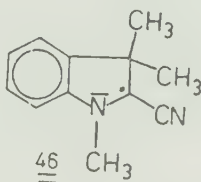
Die Zuordnung der Spindichten ρ^C zu den Ringpositionen war nicht möglich, da McLachlan-Rechnungen keine Werte lieferten, die den experimentellen Spindichten entsprochen hätten.

D 5 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung des 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinoly-Radikals 44

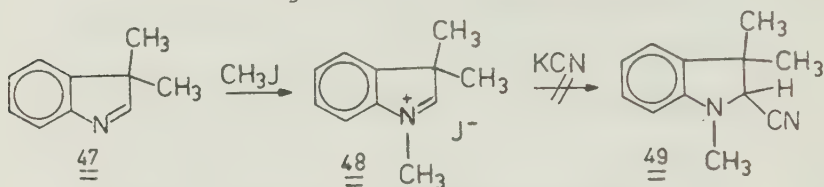
Die Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons im 1-Cyan-2-methyl-1,2-dihydroisochinoly-Radikal 36 wird weiter eingeschränkt, wenn man die Doppelbindung zwischen C₃ und C₄ durch eine C-C-Einfachbindung ersetzt und so zum 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinoly-Radikal 44 gelangt. Das Radikal 44 ist durch Wasserstoffabstraktion aus 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin 45 zugänglich.



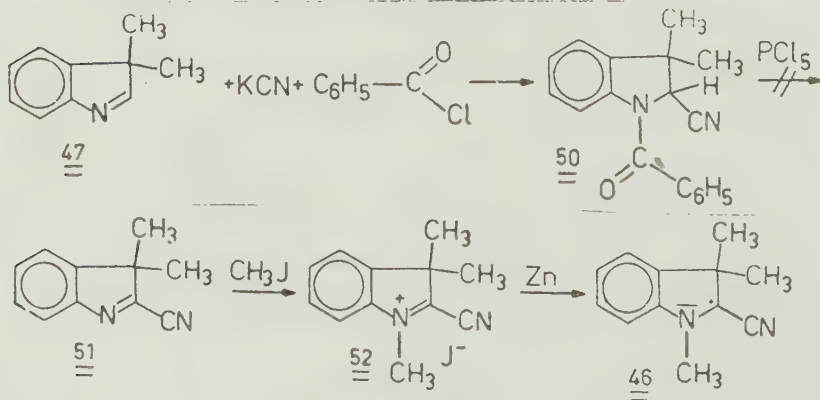
Der Versuch, ein 44 entsprechendes, jedoch vom 2-Cyan-1-methylchinoly-Radikal 35 abgeleitetes Radikal darzustellen gelang nicht, da geeignete Ausgangsverbindungen nicht zugänglich waren. Das 2-Cyan-3,4-dihydrochinolin ist in der Literatur nicht beschrieben. Ersatzweise wurde versucht, das 2-Cyan-1,3,3-trimethylindoliny-Radikal 46 darzustellen.



3,3-Dimethylindolenin⁴⁹⁾ 47 liefert zwar mit Methyljodid das 3,3-Dimethylindolenin-Jodmethylat 48, dieses läßt sich aber nicht mit Kaliumcyanid zum 2-Cyan-1,3,3-trimethylindolin 49 umsetzen, auch nicht in Gegenwart von Kronenether.



Der Versuch, 2-Cyan-3,3-dimethylindolenin-Jodmethylat 52 darzustellen, aus dem dann durch Reduktion mit Zink das Radikal 46 hätte erzeugt werden sollen, schlug ebenfalls fehl. 3,3-Dimethylindolenin⁴⁹⁾ 47 reagiert mit Kaliumcyanid und Benzoylchlorid nach dem Reissert'schen Verfahren^{50,51)} zum 1-Benzoyl-2-cyan-3,3-dimethylindolin 50, läßt sich aber mit Phosphorpentachlorid nicht nach dem Verfahren von Kaufmann und Dändliker⁵²⁾ zum 2-Cyan-3,3-dimethylindolenin 51 umsetzen.



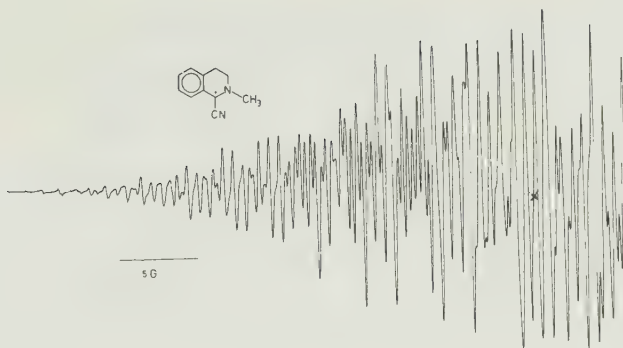


Abb. 25: ESR-Spektrum von 44 in Benzol bei 20 C

Der Anfang des Spektrums konnte mit den in Tabelle 9 angegebenen Werten (unter Auslassung von a^N und $a_{CH_2}^H = 7,25$) identisch rekonstruiert werden. Bei $a^N = 5,85$ G und $a_{CH_2}^H = 7,25$ G sind geringfügige Abweichungen möglich.

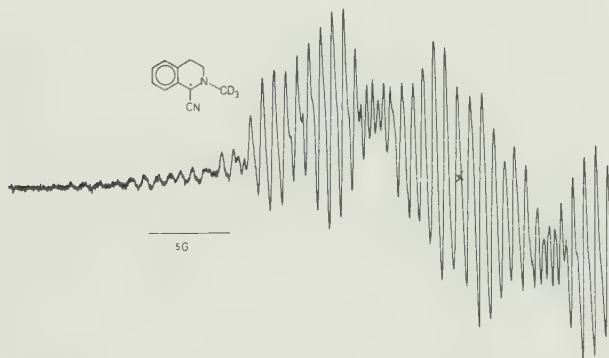


Abb. 26: ESR-Spektrum von 44-D₁ in Benzol bei 20 C
Die Kreuze markieren die Mitte der Spektren

Tabelle 9: Kopplungskonstanten(Gauss) und g-Faktor des 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolyl-Radikals 44

$$a^N = 5,85$$

$$a^N_{\text{cyano}} = 2,25$$

$$a^H_{\text{CH}_2} = 7,25 \text{ (2H)}$$

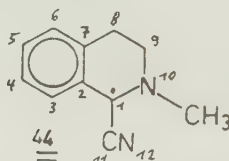
$$a^H_{\text{CH}_2} = 2,95 \text{ (2H)}$$

$$a^H_3 = 2,95$$

$$a^H_{4,6} = 1,1$$

$$a^H_5 = 4,6 \quad a^H_{\text{CH}_3} = 5,2$$

$$g = 2,0029$$



D 6 Die Spindichteverteilung im 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolyl-Radikal 44

Die Umrechnung der experimentell bestimmten Kopplungskonstanten in die Spindichten erfolgt mit den in Kap. B 2 angegebenen Beziehungen und Polarisationsparametern. Den aus McLachlan-Rechnungen erhaltenen theoretischen Spindichten liegen folgende Parameter zu Grunde:

$$h_{10} = 1,0 \quad k_{3-4} = 1,2 \quad \lambda = 1,2$$

$$h_{12} = 1,0 \quad k_{6-7} = 1,2$$

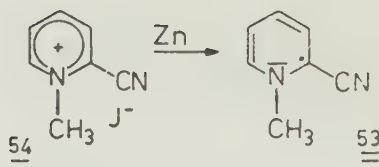
$$k_{11-12} = 2,0$$

Tabelle 10: Die Spindichte Verteilung im 1-Cyan-
2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochino-
lyl-Radikal 44

	Exp.	Theor.
ρ_{10}^N	0,205	0,208
ρ_1^C		0,391
ρ_2^C		-0,036
ρ_3^C	0,109	0,111
$\rho_{4,6}^C$	-0,041	-0,044
ρ_5^C	0,170	0,176
ρ_{cyano}^C	0,073	0,020
ρ_{cyano}^N	0,119	0,108

D 7 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersu-
chung des 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-
Radikals 53

Formale Entfernung beider Phenylkerne in Radikal 31a führt zum 2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydropyridi-
nyl-Radikal 53. Dieses Radikal wurde aus 2-Cyanpy-
ridin-Jodmethylat⁵³⁾ 54 durch Reduktion mit Zink
dargestellt.



Wegen der komplizierten Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums des Radikals 53 war es nicht möglich, das Spektrum vollständig zu analysieren. Sicher lassen sich die Kopplungen $a^{\text{N}} = 6,2 \text{ G}$ und $a^{\text{H}}_{\text{CH}_3} = 6,2 \text{ G}$ ablesen. Eine befriedigende Computersimulation konnte nicht erhalten werden. Die in Tabelle 11 angegebenen Kopplungskonstanten sind daher nur als ungefähre Werte zu betrachten. Zum Vergleich sind die Kopplungskonstanten angegeben, die Dohrmann und Becker⁵⁴⁾ für das 2-Cyan-1-hydropyridinyl-Radikal 55 ermittelt haben.

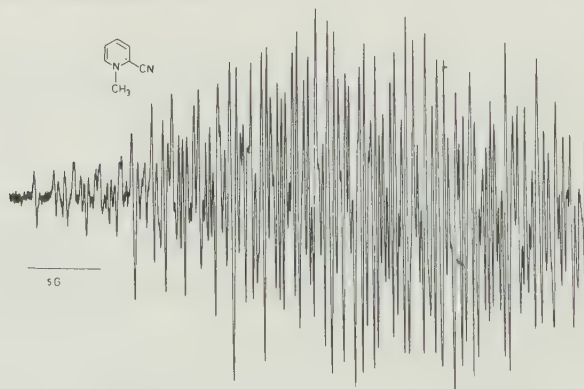
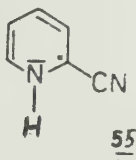
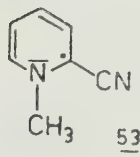


Abb. 27: ESR-Spektrum von 53 in Benzol bei 20 C

Tabelle 11: Kopplungskonstanten(Gauss) und g-Faktoren der radikale 53 und 55



	<u>53</u>	<u>55</u>
a_1^N	6,2	5,61
a_3^H	2,55	2,1
a_4^H	3,15	7,91
a_5^H	1,3	1,75
a_6^H	1,6	2,05
a_{cyano}^N	1,95	1,88
$a_{\text{CH}_3}^H$	6,2	a_{NH}^H 4,63
g	2,0029	2,00287

D 8 Die Spindichtevertelung in den Radikalen 53 und 55

Die Umrechnung der Kopplungskonstanten in die Spindichten erfolgt mit den in Kap.B 2 angegebenen

Beziehungen und Polarisationsparametern.

Tabelle 12: Die Spindichtevertelung in den Radikalen 53 und 55

	<u>53</u>	<u>55</u>	
	Exp.	Exp. ⁵⁴⁾	Theor. ⁵⁴⁾
ρ_1^N	0,217	0,319(0,196) ^{a)}	0,254
ρ_2^C			0,298
ρ_3^C	0,095	0,076	-0,093
ρ_4^C	0,117	0,286	0,286
ρ_5^C	0,048	0,063	0,057
ρ_6^C	0,059	0,074	0,061
ρ_{cyano}^N	0,103		0,093
ρ_{cyano}^C	0,063		0,045

a) Dohrmann und Becker⁵⁴⁾ geben $\rho^N = 0,319$ an. Dieser Wert ergibt sich aus $a_{\text{NH}}^H = Q_{\text{NH}}^H \rho^N$ mit $a_{\text{NH}}^H = 4,63$ G und $Q_{\text{NH}}^H = -14,5 \pm 2,6$ G. Der Wert von $\rho^N = 0,196$ ergibt sich dagegen aus $a^N = Q_{\text{NN}}^N \rho^N$ mit $a^N = 5,61$ G und $Q_{\text{NN}}^N = 28,6$ G ¹⁹⁾.

D 9 Vergleich der Spindichteverteilungen in den
verschiedenen Typen von Amino-cyanoalkyl-
Radikalen

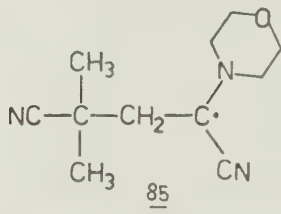
Tabelle 13: Die Spindichteverteilung in der Amino-
cyanoalkyl-Gruppierung der verschiede-
nen Radikaltypen

	$\rho_{\text{alkyl}}^{\text{C}}$ a)	ρ^{N}	$\rho_{\text{cyano}}^{\text{N}}$
<u>11a</u>	0,474	0,077	0,105
<u>111</u>	0,441	0,112	0,106
<u>11p</u>	0,508	0,136	0,115
<u>19a</u>	0,438	0,092	0,114
<u>19d</u>	0,407	0,102	0,119
<u>31a</u>	0,389	0,170	0,111
<u>35</u>		0,199	0,090
<u>36</u>		0,199	0,116
<u>44</u>	0,391	0,205	0,119
<u>53</u>		0,217	0,103
<u>55</u>	0,298	0,196	0,093
<u>85</u> b)	0,470	0,276	0,156

a) $\rho_{\text{alkyl}}^{\text{C}}$ bezeichnet die Spindichte am Radikal-
zentrum. Es handelt sich um die aus McLachlan-
Rechnungen erhaltenen Spindichten. Im Falle der
Radikale 11a - 19d können diese Werte mit den ex-

perimentellen Daten korreliert werden, die sich aus der Summation der Spindichten, die bekannt oder zuverlässig abschätzbar sind, mit der Bedingung $\sum \rho = 1$ ergeben. Beim Radikal 85 ergibt sich $\rho_{\text{alkyl}}^{\text{C}}$ aus ρ^{N} , $\rho_{\text{cyano}}^{\text{C}}$ und $\rho_{\text{cyano}}^{\text{N}}$ mit der Bedingung $\sum \rho = 1$.

b) Das Radikal 85 wurde von H.G.Viehe dargestellt. Seine Mitteilung⁹⁵⁾ erschien kurz vor der Beendigung der vorliegenden Arbeit. Zu den ESR-Daten siehe Kap.G.

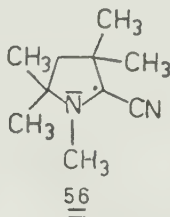


Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, daß die Spindichte in der Nitrilgruppe in allen betrachteten Fällen praktisch konstant ist. Lediglich im Radikal 85, das außer der Amino-cyanoalkyl-Gruppierung keine weitere Delokalisierungsmöglichkeit für das ungepaarte Elektron besitzt, steigt die Spindichte in der Nitrilgruppe etwas stärker an.

Anders liegen die Verhältnisse für ρ^{N} . Hier steigt die Spindichte beim Übergang von den acyclischen zu den cyclischen Radikalen stark an, während $\rho_{\text{alkyl}}^{\text{C}}$ zurückgeht, offensichtlich auf Grund der stärkeren Einebnung der cyclischen Radikale. In allen Fällen ist aber die größte Spindichte am Alkylkohlenstoffatom zu finden.

E Versuch zur Darstellung eines Amino-cyanoalkyl-
Radikals ohne weiteren Delokalisierungsbereich

Von besonderem Interesse zur Klärung der Stabilisierung eines Alkylradikals durch eine Amino- und eine Cyanogruppe wäre ein Radikal des Typs 56, das wegen der besonders guten sterischen Abschirmung des radikalischen Zentrums und der damit verbundenen erschwerten Dimerisierung relativ beständig sein sollte.



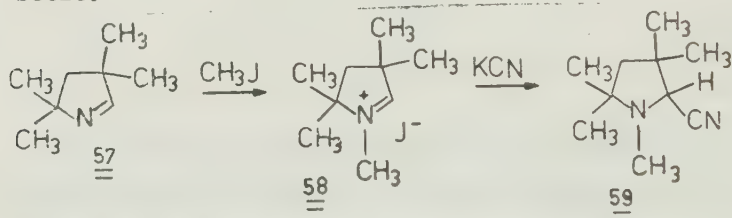
Zudem sollte das Radikal 56 ein, im Vergleich zu den bisherigen Radikalen in dieser Arbeit, recht einfaches ESR-Spektrum ergeben (Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei Stickstoffatomen und den drei Protonen der N-CH₃-Gruppe). Daher bestand die Hoffnung, daß in diesem Falle eine Bestimmung der ¹³C-Kopplungskonstanten hätte möglich sein können, wodurch eine recht zuverlässige Aussage über die Spindichte am α-C-Atom und vielleicht auch am C-Atom der Nitrilgruppe, und damit auch über die Spindichteverteilung in der Amino-cyanoalkylgruppierung schlechthin, hätte gemacht werden können.

Eine genaue Kenntnis der Spindichteverteilung hätte

dann die Aussagen über die Spindichte Verteilung in den Radikalen mit komplizierteren ESR-Spektren weiter absichern können.

Trotz der guten sterischen Abschirmung des Radikalzentrums gelang es aber nicht, das Radikal 56 ESR-spektroskopisch nachzuweisen. Seine Darstellung wurde auf folgenden Wegen versucht:

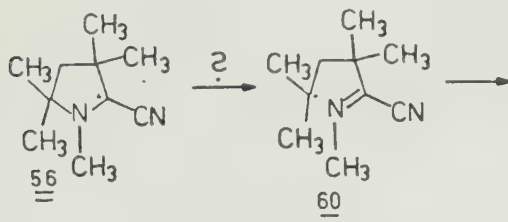
a) 3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolin⁵⁵⁾ 57 wurde mit Methyljodid zum 3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolin-Jodmethylat 58 und dann mit Kaliumcyanid zum 2-Cyan-1,3,3,5,5-pentamethylpyrrolidin 59 umgesetzt.



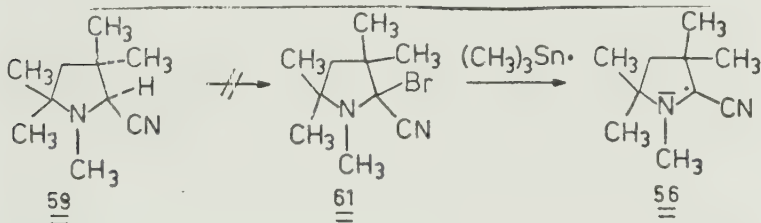
Eine Dehydrierung von 59 zum Radikal 56 wurde mit tert.-Butoxy-Radikalen (aus Di-tert-butylperoxid) und den Aminylradikalen 24, 26 und 27 sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei tiefen Temperaturen direkt in der ESR-Zelle versucht, es war jedoch in keinem Falle ein Radikal nachweisbar.

Ich nehme an, daß unter den Reaktionsbedingungen zwar das Radikal 56 gebildet wird, jedoch unter Bildung nicht-radikalischer Folgeprodukte sofort ab reagiert. Am wahrscheinlichsten erscheint mir eine Spaltung zu 60, einem tertiären Kohlenstoffradikal,

das leicht weiter zerfallen könnte.

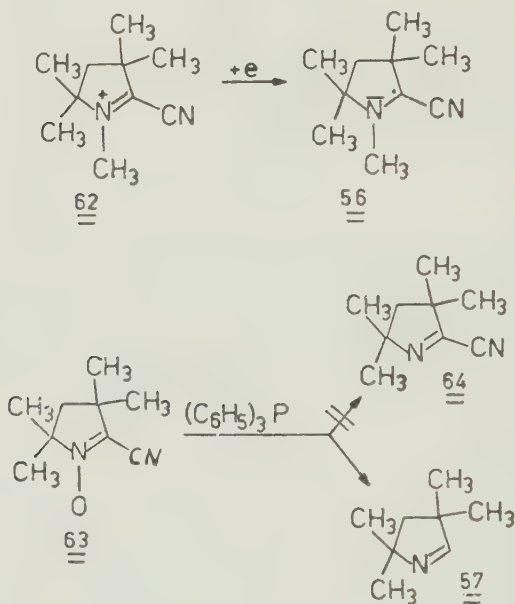


b) Versuche zur Bromierung von 2-Cyan-1,3,3,5,5-pentamethylpyrrolidin 59 zum 2-Brom-2-cyan-1,3,3,5,5-pentamethylpyrrolidin 61 gelangen weder mit N-Bromsuccinimid/2,2'-Azobis(2-methylpropionitril), Brom/Phosphortribromid, noch mit Natriumhypobromit/Natronlauge. Aus 2-Brom-2-cyan-1,3,3,5,5-pentamethylpyrrolidin 61 hätte dann das Radikal 56 durch Abspaltung des Bromatoms mit Trimethylstannyl-Radikalen erzeugt werden sollen.



c) Der Versuch, das Radikal 56 durch Reduktion von 2-Cyan-3,3,5,5-tetramethyl-1-pyrrolin-Jodmethylat 62 mit Zink zu erhalten, scheiterte, weil in der geplanten Synthesefolge zu 62 bei der Desoxygenierung⁵⁵⁾ von 2-Cyano-3,3,5,5-tetramethyl-1-pyrrolin-1-oxid⁵⁶⁾

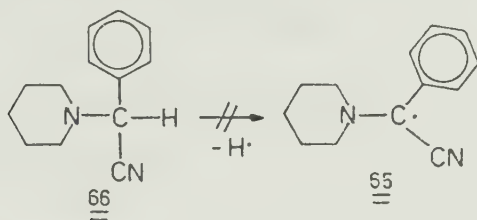
63, gleichzeitig eine Abspaltung der Nitrilgruppe erfolgte.



F Versuche zur Darstellung von Amino-cyanoalkyl-Radikalen mit einer Dialkylaminogruppe

Die mit dem 2-(N-Methyl,N-phenyl)amino-2-cyanobenzyl-Radikal 19a gemachten Erfahrungen ließen erwarten, daß bei Ersatz der (N-Methyl,N-phenyl)amino-gruppierung durch eine Dialkylaminogruppe die Beständigkeit des Radikals weiter abnehmen würde, da einerseits die Delokalisierungsmöglichkeit des

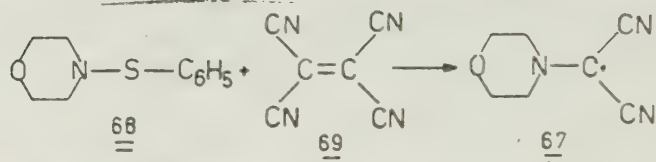
ungepaarten Elektrons, und andererseits die sterische Abschirmung des Radikalzentrums weiter abnimmt. Diese Effekte sind in der Tat so groß, daß das α -Cyano- α -piperidinobenzyl-Radikal 65 ESR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte.



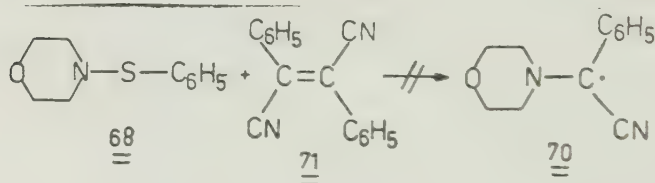
Das Ausgangsprodukt 2-Phenyl-2-piperidinocetonitril 66 ist nach der Methode von Morris und Hauser⁵⁷⁾ aus Benzaldehyd, Natriumhydrogensulfit, Piperidin und Kaliumcyanid zugänglich. Ich vermute, daß auch in diesem Falle die Wasserstoffabstraktion mit tert.-Butoxy- bzw. Aminylradikalen erfolgt, das Radikal 65 aber so schnell weiter reagiert, daß es ESR-spektroskopisch nicht vermessen werden kann. Eine bessere sterische Abschirmung des Radikalzentrums durch Ersatz des Piperidinrestes durch einen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinrest gelingt nicht, da sich 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-wohl aus sterischen Gründen nicht zum 2-Phenyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)acetonitril umsetzen läßt.

Auch ein anderer Versuch zur Darstellung eines zu 65 analogen Radikals führte nicht zum Erfolg.

Heimer⁵⁸⁾ hatte das Morpholinodicyanomethyl-Radikal 67 durch Reaktion von Phenylsulfensäure-morpholid 68 mit Tetracyanethylen 69 erhalten.



Der Versuch, das 2-Cyano-2-morpholinobenzyl-Radikal 70 auf diese Weise aus 68 und 1,2-Dicyan-1,2-diphenylethen⁵⁹⁾ 71 zu erzeugen, gelang mir dagegen nicht.

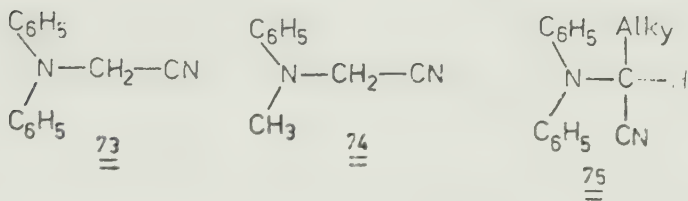


G Versuch zur Darstellung von Amino-cyanoalkyl-Radikalen mit einer Alkylgruppe oder Wasserstoff am zentralen Kohlenstoffatom

Die in den Kapiteln B und C beschriebenen Radikale können im Prinzip auch als Benzylradikale aufgefaßt werden, die durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in den Arylrest Ar¹ "stabilisiert" werden. Zwar konnte diese Delokalisierung durch Verdrilling des Phenylkerns Ar¹ stark eingeschränkt

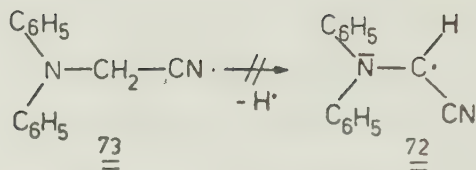
werden, aber an sich war ich auch an Radikalen interessiert, die an Stelle des Arylrestes Ar^1 eine Alkylgruppe oder ein Wasserstoffatom tragen. Auf diese Weise wäre es möglich gewesen, die direkte Delokalisierung in der Amino-cyano-alkylgruppierung zu bestimmen.

Ich habe daher zunächst versucht, die hierzu als Ausgangssubstanzen benötigten Nitrile 73, 74 und 75 darzustellen.

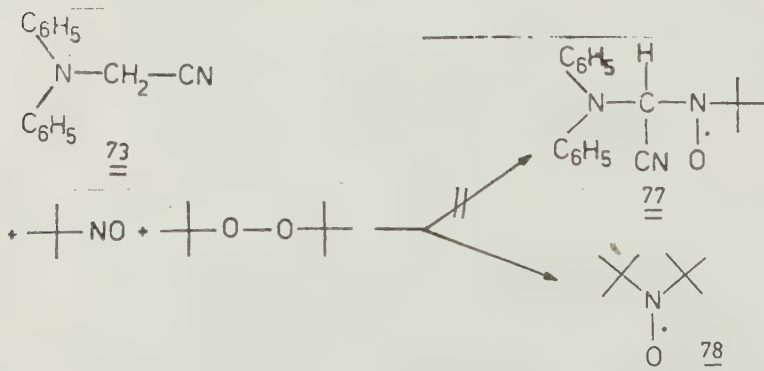


Das N,N-Diphenylaminoacetonitril 73 und das (N-Methyl,N-phenyl)aminoacetonitril 74 sind aus den Aminen, Paraformaldehyd und Kaliumcyanid in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid bei erhöhter Reaktionstemperatur zugänglich. Die Synthese von 75 gelang auf diese Weise nicht, auch verschiedene andere Syntheserversuche schlugen fehl.

Aus 73 oder 74 läßt sich durch Wasserstoffabstraktion weder mit tert.-Butoxy- noch mit Amyl-Radikalen ein beständiges Radikal erzeugen.

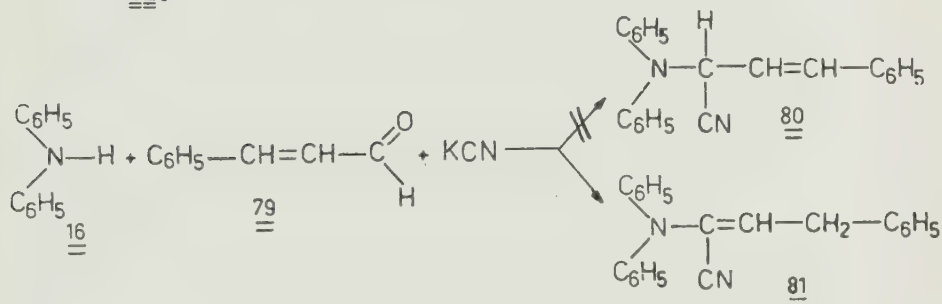


Die Frage, ob das Radikal 72 entsteht und zu schnell abreagiert, um ESR-spektroskopisch vermessen werden zu können, kann nicht beantwortet werden. Der Versuch, N,N-Diphenylaminoacetonitril 73 mit tert.-butyloxy-Radikalen zum N,N-Diphenylamino-cyanomethyl-Radikal 72 zu oxidieren und 72 mit 2-Methyl-2-nitrosopropan⁶⁰⁾ 76 zu trappen, ergab nicht das Aminyloxid 77, sondern lediglich Di-tert-butylaminyloxid 78, das durch Reaktion des 2-Methyl-2-nitrosopropan⁶⁰⁾ 76 mit sich selbst gebildet wird.⁶¹⁾

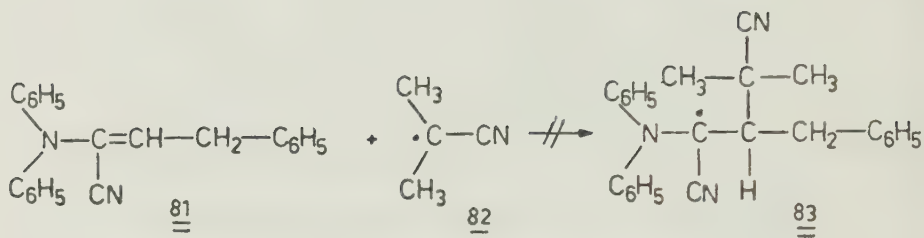


Da ein Nitril 75 als Ausgangssubstanz zur Radikalerzeugung nicht zur Verfügung stand, mußte ein

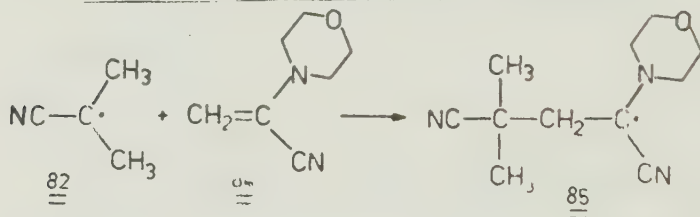
anderer Weg eingeschlagen werden. Bei der beabsichtigten Synthese des 3-Cyan-3-(N,N-diphenyl)-amino-1-phenylprop-1-ens 80 aus Diphenylamin 16, Zimtaldehyd 79 und Kaliumcyanid entstand nicht 80, sondern unter Verschiebung der Doppelbindung 1-Cyano-1-(N,N-diphenyl)amino-3-phenylprop-1-en 81.



81 wurde nun direkt in der ESR-Zelle in Gegenwart von 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) be-
 lichtet. Die durch Zerfall des 2,2'-Azobis(2-me-
 thylpropionitril)s entstehenden 2-Cyanopropyl-
 Radikale 82 addierten sich aber nicht in der
 Weise an 81, daß das Radikal 83 entstanden wäre.
 Bei diesem Versuch konnte kein ESR-Signal beob-
 achtet werden. Ebenso erfolglos blieb der Versuch,
 das Radikal 83 bei erhöhter Temperatur (bis 150°C)
 zu erhalten.



Dagegen gelang es kürzlich H.G.Viehe⁹⁵⁾ durch Addition des 2-Cyanopropylradikals 82 an α -Morpholinoacrylsäurenitril⁹⁶⁾ 84 das Radikal 85 darzustellen und ESR-spektroskopisch zu vermessen.



Dabei wurden folgende ESR-Daten ermittelt:

$$a_{\text{cyano}}^{\text{N}} = 2,94 \text{ G}$$

$$a_{\text{-NR}_2}^{\text{N}} = 7,9 \text{ G}$$

$$a_{\text{-CH}_2-}^{\text{H}} = 10,12 \text{ G (2H)}$$

$$a_{\text{-NCH}_2-}^{\text{H}} = 7,12 \text{ G (4H)}$$

$$g = 2,0032$$

Für die Tatsache, daß auf die gleiche Weise das Radikal 83 nicht darstellbar ist, bietet sich zwei Erklärungen an:

1) Sterische Hinderung

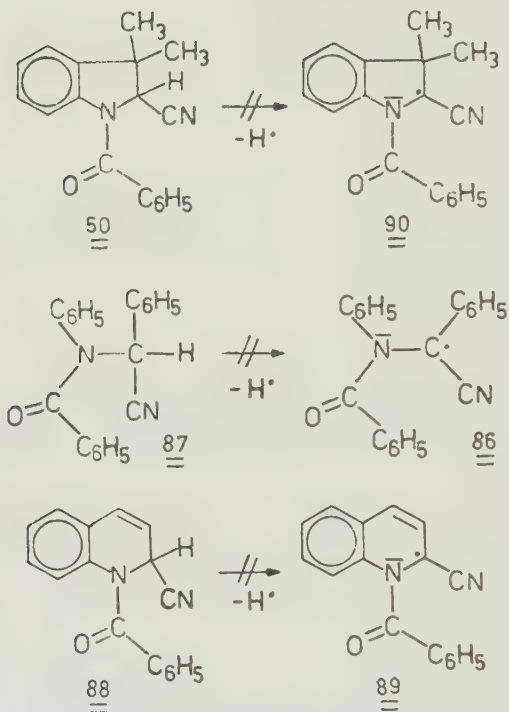
2) Das freie Elektronenpaar des Aminostickstoffes

steht im Radikal 83 durch die benachbarten Phenylkerne nicht in dem Maße zur Stabilisierung zur Verfügung, wie in dem von Viehe dargestellten Radikal 85.

H Versuch zur Darstellung von Amino-cyanoalkyl-Radikalen mit verminderter Donorfähigkeit des Stickstoffatoms

Ersetzt man im 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitril 12a einen der Phenylkerne der Aminogruppe durch einen Benzoylrest, so wird die Donorfähigkeit des Stickstoffatoms durch den -M- und -I-Effekt der Benzoylgruppe herabgesetzt. Dieser Effekt sollte im α -(N-Benzoyl,N-phenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikal 86 zu einer, gegenüber dem α -(N,N-Diphenyl)amino- α -cyanobenzyl-Radikal 11a verringerten Spindichte am zentralen Kohlenstoffatom führen.

Es gelang jedoch nicht, mit einer der sonst angewandten Methoden, aus 2-(N-Benzoyl,N-phenyl)amino-2-phenylacetonitril⁶²⁾ 87, 1-Benzoyl-2-cyano-1,2-dihydrochinolin^{50,51)} 88 oder 1-Benzoyl-2-cyan-3,3-dimethylindolin 50 ein Radikal zu erzeugen, das ESR-spektroskopisch hätte vermessen werden können.

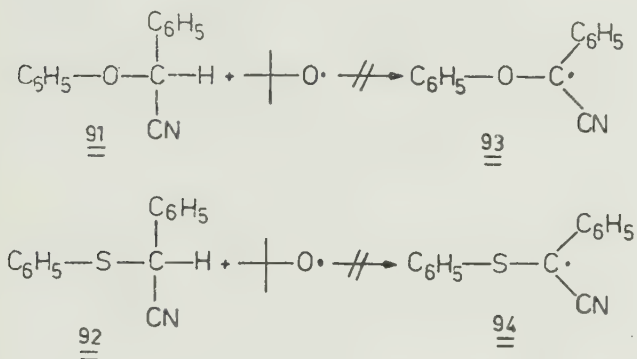


Sollten die Radikale 86, 89 und 90 entstehen, so spalten sie wahrscheinlich Benzoylradikale ab und ergeben nichtradikalische Folgeprodukte.

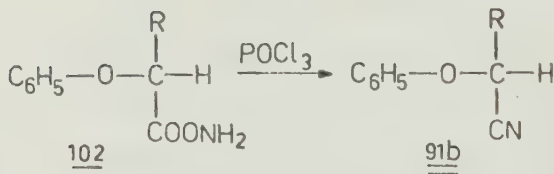
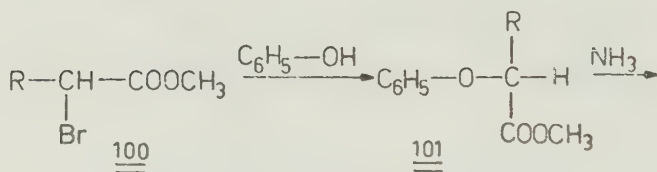
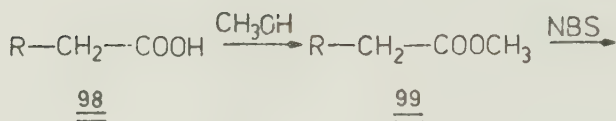
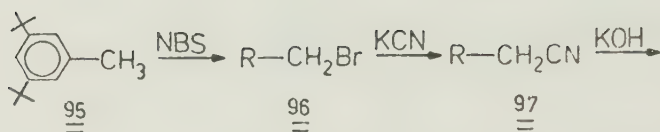
I Versuche zur Darstellung von Radikalen mit einer anderen Donatorgruppe, als der Aminogruppierung

Um Cyano-alkyl-Radikale mit einer anderen Donatorgruppe als der Aminogruppe zu erhalten, wurden 2-Phenoxy-2-phenylacetonitril⁶³⁾ 91, und 2-Phenyl-

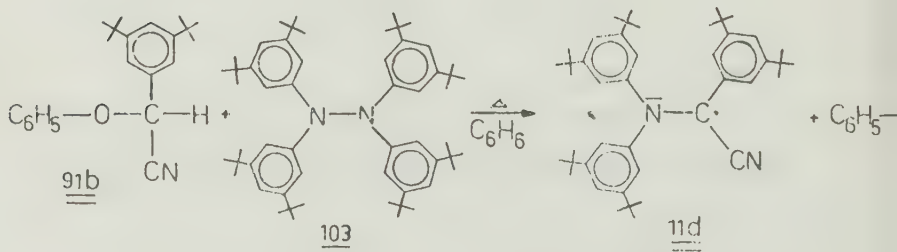
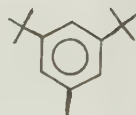
2-thiophenoxyacetonitril⁶³⁾ 92 in Gegenwart von Di-tert-butylperoxid in der ESR-Zelle belichtet. Dabei konnte kein beständiges Radikal erhalten werden.



Ebenso erfolglos blieb der Versuch der Wasserstoffabstraktion aus 91 und 92 mit dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyll-Radikal 26. Mit Diarylaminyl-Radikalen wurden dagegen beständige Radikale gebildet. Die aus 91 und 92 so gebildeten Radikale zeigten praktisch gleiche ESR-Spektren, die überdies den Spektren der α -(N,N-Diaryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale sehr stark ähnelten. Um die Identität eindeutig **sicherzustellen**, wurde 2-Phenoxy-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril 91b synthetisiert und mit Tetrakis-(3,5-di-tert-butylphenyl)hydrazin⁶⁴⁾ 103 im ESR-Rohr zur Reaktion gebracht. Das so erhaltene ESR-Spektrum entspricht eindeutig dem des 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-cyano-(3,5-di-tert-butyl)benzyl-Radikal 11d.

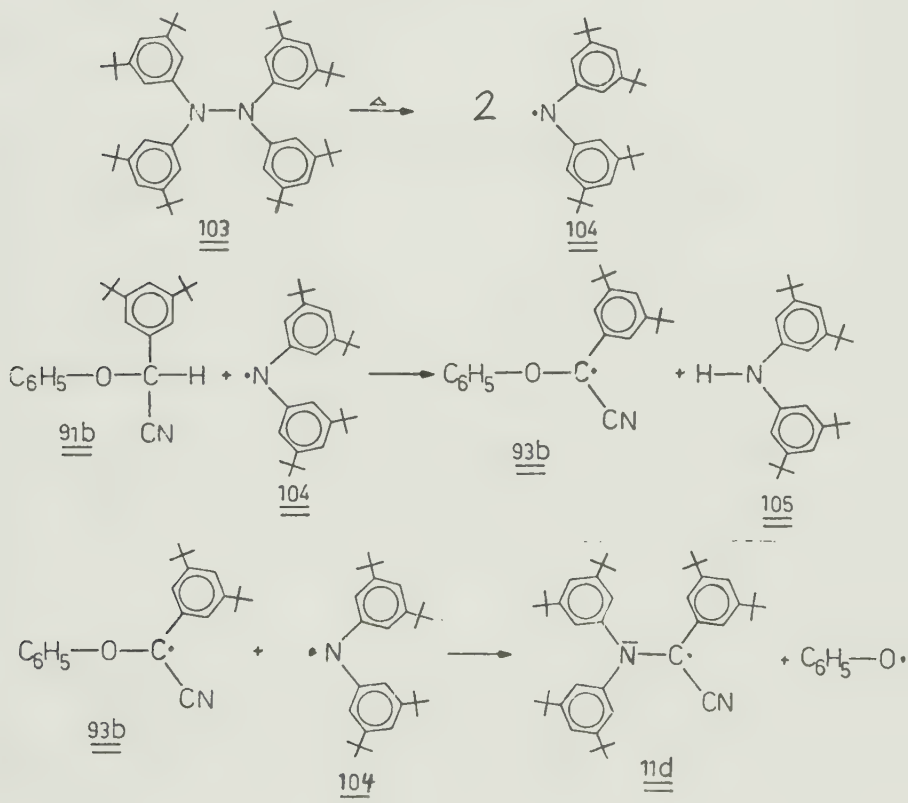


R =



Die direkte Umsetzung von α -Brom-3,5-di-tert-butylbenzylcyanid und Phenol zum 2-Phenoxy-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril 91b gelingt nicht.

Mit großer Wahrscheinlichkeit wird bei dieser Reaktion primär durch Wasserstoffabstraktion das gesuchte Radikal 93b gebildet, das dann aber wegen zu geringer Beständigkeit sofort mit einem weiteren Bis-(3,5-di-tert-butylphenyl)aminyl-Radikal 104 unter Substitution des Phenoxyrestes zu 11d reagiert.



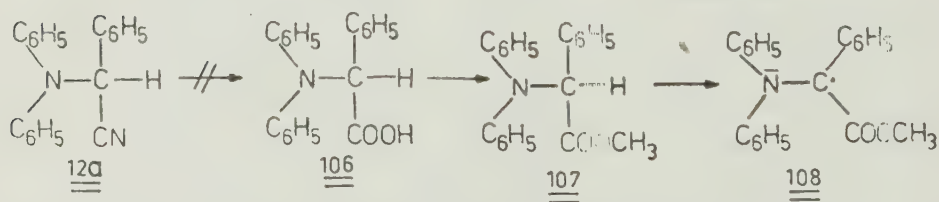
Es kann aber auch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß analog zum Reaktionsschema auf S.40, zuerst

die Substitution und dann die Wasserstoffabstraktion erfolgt.

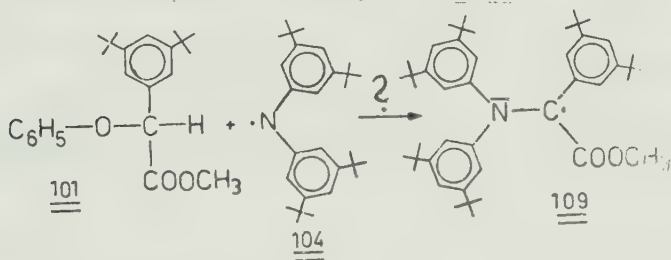
J Radikale mit anderen Acceptorgruppe als der Nitrilgruppe

J 1 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von acyclischen Radikalen mit einer Estergruppierung als Acceptorgruppe

Eine Acceptorgruppe, die ähnliche elektronische Eigenschaften aufweist, wie die Nitrilgruppe, stellt eine Estergruppierung dar. Es lag deshalb nahe, durch Verseifung und anschließende Veresterung der gebildeten Carbonsäure aus dem 2-(N,N-Diphenyl)-amino-2-phenylacetonitril 12a den 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylessigsäuremethylester 107 darzustellen und zu versuchen, aus ihm durch Wasserstoffabstraktion das α -(N,N-Diphenyl)amino- α -carbo-methoxybenzyl-Radikal 108 zu erhalten.



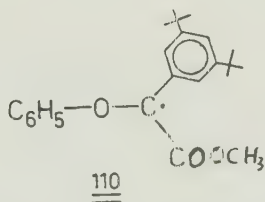
Ueberraschenderweise gelang die Verseifung des 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitrils 12a jedoch nicht, weder sauer, basisch, noch auf dem Weg über das Imidoesterhydrochlorid.⁶⁵⁾ In allen Fällen wurde nur das unveränderte Ausgangsprodukt isoliert. Es muß daher angenommen werden, daß Reaktionen an der Nitrilgruppe durch die angespannten sterischen Verhältnisse im Molekül verhindert werden. Zur Darstellung des Radikals 108 wurde deshalb ein anderer Weg eingeschlagen. Die in Kap. I beschriebene radikalische Austauschreaktion eines Phenoxyrestes gegen einen Diphenylaminorest schien einen geeigneten Weg zur Darstellung von 108 zu bieten. In der Tat konnte durch Erhitzen einer entgasten benzolischen Lösung von 2-Phenoxy-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)essigsäuremethylester 101 in Gegenwart von Tetrakis-(3,5-di-tert-butylphenyl)hydrazin⁶⁴⁾ 103 ein Radikal erhalten und ESR-spektroskopisch vermessen werden.



Das so erhaltene Radikal ist aber leider nicht ...

ständig genug, um ein ausreichend gutes ESR-Spektrum zu erhalten wie es für die Analyse so linienreicher Spektren notwendig ist.

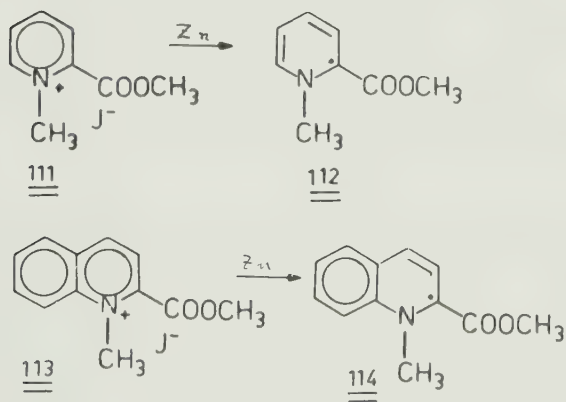
Die alternative Möglichkeit, daß es sich bei diesem Radikal um das durch Wasserstoffabstraktion gebildete Radikal 110 handelt, wird für wenig wahrscheinlich gehalten. Für ein derartiges Radikal würde ein vergleichsweise einfacheres ESR-Spektrum erwartet.



Die im Vergleich zu den Amino-cyanoalkyl-Radikalen geringere Beständigkeit von Radikalen mit einer Estergruppierung wie 109 ist verständlich. Einmal ist infolge der größeren Raumbeanspruchung der Estergruppe eine stärkere Verdrillung des Moleküls und damit eine verringerte Stabilisierung durch Delokalisation des ungepaarten Elektrons zu erwarten. Zum anderen erhöht die Estergruppe die Wahrscheinlichkeit von Folgereaktionen, die zur Spaltung des Moleküls führen können.

J 2 Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung von cyclischen Radikalen mit einer Estergruppierung als Acceptorgruppe

Im Gegensatz zu den obigen Ergebnissen zeigen cyclische Radikale mit einer Amino- und einer Estergruppierung unter Sauerstoffausschluß eine sehr große Beständigkeit, die derjenigen der entsprechenden Radikale mit einer Nitrilgruppe gleichkommt. Aus 2-Pyridincarbonsäureester-Jodmethylat⁶⁶⁾ 111 und 2-Chinolincarbonsäureester-Jodmethylat⁶⁷⁾ 113 sind das 2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-Radikal 112⁹⁷⁾ und das 2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikal 114 durch Reduktion mit Zink zugänglich.



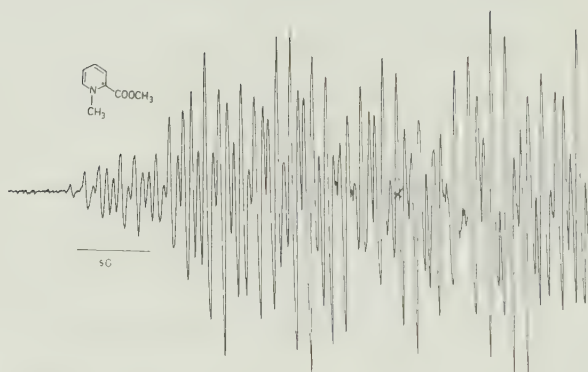


Abb. 28: ESR-Spektrum von 112⁹⁷⁾ in Benzol bei 20 C
(das Kreuz markiert die Mitte des Spektrums)

Das 2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-Radikal 112 wurde von Watanabe, Ikegami und Seto dargestellt.⁹⁷⁾ Die von den Autoren ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 14 angegeben. Von mir angestellte McLachlan-Rechnungen legen aber die Vermutung nahe, daß die Autoren die Kopplungskonstanten $a^H = 1,53$ und $a^H = 2,46$ G nicht den richtigen Ringpositionen zugeordnet haben (siehe Tabelle 15)



Abb. 29: ESR-Spektrum von 114; darunter Computer-simulation

vermessen in Benzol bei 20 C

Tabelle 14: Kopplungskonstanten(Gauss) und g-Faktoren des 2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-Radikals 112⁹⁷⁾ und des 2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-Radikals 114

	<u>112</u> ⁹⁷⁾	<u>114</u>
a^N	6,65	5,95
a_3^H	1,53	1,6
a_4^H	6,36	5,1
a_5^H	1,1	2,5
a_6^H	2,46	a)
a_7^H	----	a)
a_8^H	----	2,5
$a_{NCH_3}^H$	5,7	4,4
$a_{OCH_3}^H$	0,89	0,85
g	2,0034	2,0034

a) Kopplung im ESR-Spektrum nicht aufgelöst

J 3 Die Spindichtevertelung im 2-Carbomethoxy-
1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-Radikal 112⁹⁷⁾
und im 2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydro-
chinolyl-Radikal 114

Die Umrechnung der experimentell ermittelten
Kopplungskonstanten in die Spindichten erfolgt
mit den in Kap. B 2 angegebenen Beziehungen und
Polarisationsparametern.

Tabelle 15: Die Spindichtevertelung in den
Radikalen 112 und 114

	<u>112</u>		<u>114</u>
	Exp.	Theor.	Exp.
ρ^N	0,233	0,265	0,208
ρ_2^C		0,314	
ρ_3^C	0,057	-0,093	0,059
ρ_4^C	0,236	0,296	0,189
ρ_5^C	0,041	0,056	0,093
ρ_6^C	0,091	0,058	
ρ_7^C			
ρ_8^C			0,093

Die theoretischen Werte in Tabelle 15 entstanden McLachlan-Rechnungen. Um die Zahl der Parameter zu verringern, wurde bei den Rechnungen die Estergruppe durch eine Carboxylat-Gruppe -COO^- ersetzt⁵⁴⁾. Die notwendigen Parameter ($h_N = 1,0$; $k_{CN} = 1,0$ und $h_O = 1,6$; $k_{C'O} = 1,8$; $k_{C'C} = 1,0$) wurden der Literatur entnommen⁵⁴⁾. Die Zuordnung der experimentellen Spindichten zu den jeweiligen Positionen der Radikale erfolgte so, daß Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Spindichten gegeben war. Im Falle des Radikals 114 ist die Zuordnung der experimentellen Spindichten zu den Ringpositionen unsicher. Die aus McLachlan-Rechnungen erhaltenen theoretischen Spindichten zeigten keine genügend große Übereinstimmung mit den experimentellen Spindichten.

J 4 Vergleich der Spindichteverteilungen in den Radikalen mit Estergruppierung mit den Spindichteverteilungen in den entsprechenden Radikalen mit Cyanogruppe

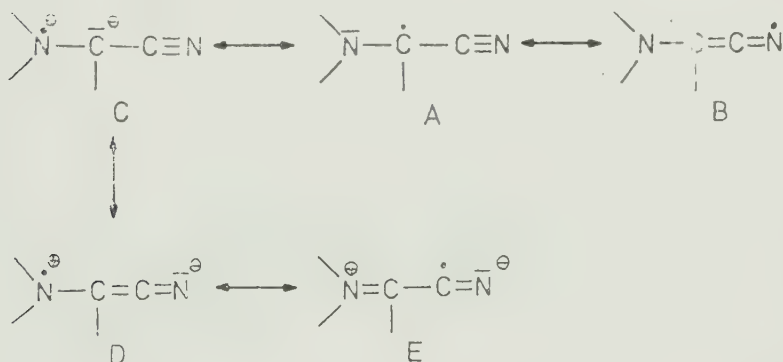
Die Radikale 112 und 114 weisen, mit den bei den einzelnen Radikalen erwähnten Unsicherheiten, im großen und ganzen die gleiche Spindichteverteilung auf, wie die Radikale 53 und 36. Ob die Carbomethoxygruppe eine Spindichte aufweist, die derjenigen der

Nitrilgruppe entspricht, kann mit dem experimentellen Material nicht entschieden werden. Etwaige Änderungen werden, wie aus den übrigen Spindichten ersichtlich, von der Spindichte am zentralen Kohlenstoffatom kompensiert.

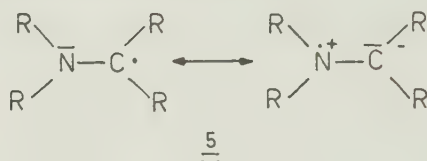
K Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung und ESR-spektroskopische Untersuchung einer Reihe neuartiger Radikale mit push-pull-Substituenten beschrieben.

Diese Kohlenstoff-Radikale besitzen eine Cyano-Gruppe (pull-) und eine Aminogruppe (push-Substituent) in Nachbarschaft zum radikalischen Zentrum. Es wurde untersucht, inwieweit eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in das π -System der konjugierten Gruppen erfolgen kann.

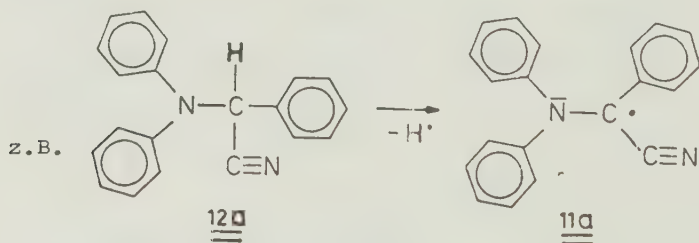


Bei den untersuchten Radikalen handelt es sich zum einen (11a-11p ; 19a-19d) um acyclische Radikale des Typs 5,

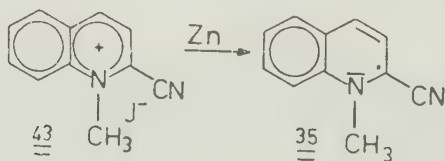


zum anderen (31a-31c ; 35,36 ; 44 ; 53) um Radikale, bei denen die Amino-cyanoalkyl-Gruppierung in ein Ringsystem eingebaut ist.

Die Radikale wurden zum Teil durch Wasserstoffabstraktion aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen,



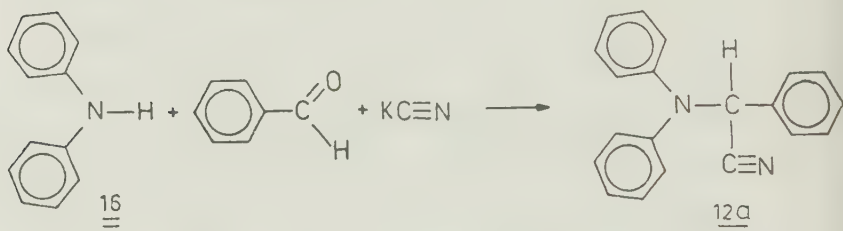
zum Teil durch Reduktion mit Zink aus alkylierten, cyansubstituierten Heterocyclen dargestellt.



Bei allen untersuchten Radikalen ist der größte Teil der Spindichte am Alkylkohlenstoffatom lokalisiert, während die Delokalisation des ungepaarten Elektrons in die Substituenten nur in untergeordnetem Maße erfolgt. Die Spindichte in der Nitrilgruppe ist in allen Fällen nahezu gleich groß und wird von den sterischen und elektronischen Verhältnissen im Radikal relativ wenig beeinflusst. Anders liegen die Verhältnisse am Amino- bzw. Heterocyclo-Stickstoffatom. Hier steigt die Spindichte ρ^N beim Uebergang von den acyclischen zu den cyclischen Radikalen stark an, während die Spindichte am Alkylkohlenstoffatom zurückgeht, offensichtlich wegen der verbesserten Delokalisierungsmöglichkeit des ungepaarten Elektrons auf Grund einer stärkeren Einebnung der Radikale. Die Spindichte am Alkylkohlenstoffatom differiert zwischen ca. 0,3 und 0,5. Die experimentell bestimmten Spindichten konnten in den meisten Fällen durch McLachlan-Rechnungen bestätigt werden.

In zwei Fällen wurden Radikale dargestellt, die statt der Nitrilgruppe eine Estergruppierung tragen. Die Spindichteverteilung in diesen Radikalen entspricht in etwa der der entsprechenden Radikale mit Nitrilgruppen.

Die Darstellung der zur Radikalerzeugung notwendigen Ausgangssubstanzen erfolgte im Falle der Heterocyclen nach Literaturvorschriften, im Falle der acyclischen Ausgangsverbindungen durch Umsetzen eines Amins mit Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Eisessig,



bzw. durch Reaktion von N-Alkylanilin mit α -Brombenzylcyanid.

Im Verlaufe der durchgeführten Untersuchungen konnten eine Reihe interessanter Reaktionen beobachtet werden.

Das Molekül 12a zerfällt beim Erhitzen in das Diphenylaminyl-Radikal 17 und das α -Cyanobenzyl-Radikal 18, die (unter Sauerstoffausschluß) aus noch intaktem 12a Wasserstoff abstrahieren, wobei das Radikal 11a entsteht.

Bei der Reaktion von 20a mit Diphenylaminyl-Radikalen kommt es zur Bildung des Radikals 11a, wobei ein Austausch der (N-Alkyl, N-phenyl)amino- gegen die Diphenylamino-Gruppe stattfindet.

Ein analoger Austausch findet auch bei der Reaktion von 2-Phenoxy-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril 91b mit dem Diarylaminyl-Radikal 104 statt. Bei der Reaktion von Aminoarylacetonitrilen mit tert.-Butylhydroperoxid kommt es zur Bildung von Aminyloxiden.

L Experimenteller Teil

L 1 Vorbemerkungen

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop der Firma C.Reichert, Wien bestimmt.

Elementaranalysen wurden von der Abteilung 'Routineanalytik' des Fachbereiches Chemie, Marburg ausgeführt.

Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie wurde am '830 Liquid Chromatograph' der Firma 'Du Pont Instruments' durchgeführt. Säule: "Du Pont 'Permaphase'"
 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = 6/5$

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

IR: Beckman IR 33

NMR: Varian T-60

MS: Atlas CH-4

ESR: Varian EE12

Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm angegeben. Als innerer Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

Die Simulation der ESR-Spektren wurde mit dem 'Spektro-System 100' der Firma Varian durchgeführt.

Die g-Faktoren wurden durch Referenzmessung relativ zum Perylenkationradikal ($g = 2,002583$)⁹²⁾ bestimmt. Die Methode wurde durch Messung der g-Faktoren von 2,4,6-Tri-tert-butylphenoxyl ($g = 2,00447$)⁹³⁾ und Diphenylnitroxid ($g = 2,0056$)⁹⁴⁾ geprüft und ihre Fehlerbreite zu $\pm 0,0002$ bestimmt.

L 2 Ausgangsprodukte

Nicht käufliche Ausgangsprodukte wurden nach der in der jeweiligen Literaturstelle angegebenen Arbeitsvorschrift synthetisiert.

3,3',5,5'-Tetra-tert-butyldiphenylamin⁷²⁾

4-Fluorbenzaldehyd⁷³⁾

3,5-Di-tert-butylbenzaldehyd⁷⁴⁾

2-Methylbenzaldehyd⁷⁵⁾

2,4,6-Trimethylbenzaldehyd⁷⁶⁾

2,4,6-Trimethoxybenzaldehyd⁷⁷⁾

2-Chlorbenzaldehyd⁷⁸⁾

2,4-Dichlorbenzaldehyd⁷⁸⁾

2,6-Dichlorbenzaldehyd⁷⁹⁾

2-Brombenzaldehyd⁸⁰⁾

N-Isopropylanilin⁸¹⁾

- 1,1'-Azo-2,2,6,6- tetramethylpiperidin³⁵⁾
1,4-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)-1,4-di-tert-butyl-2-tetracen³⁶⁾
6-Cyan-5-metnyl-5,6-dihydrophenanthridin³⁹⁾
1-Cyan-2-methyl-1,2-dihydroisochinolin⁴⁵⁾
2-Cyanchinolin-Jodmethylat⁴⁸⁾
3,3-Dimethylindolenin⁴⁹⁾
2-Cyanpyridin-Jodmethylat⁵³⁾
3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolin⁵⁵⁾
2-Cyano-3,3,5,5-tetramethyl-1-pyrrolin-1-oxid⁵⁶⁾
Phenylsulfensäuremorpholid⁵⁸⁾
1,2-Dicyan-1,2-diphenylethen⁵⁹⁾
2-Methyl-2-nitrosopropan (Nitroso-tert-butan)⁶⁰⁾
2-(N-Benzoyl,N-phenyl)amino-2-phenylacetonitril⁶²⁾
1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin^{50,51)}
2-Phenoxy-2-phenylacetonitril⁶³⁾
Tetrakis-(3,5-di-tert-butylphenyl)hydrazin⁶⁴⁾
2-Pyridincarbonsäuremethylester-Jodmethylat⁶⁷⁾
2-Chinolincarbonsäuremethylester-Jodmethylat⁶⁷⁾
1,4-Dimethyl-1,4-diphenyl-2-tetracen⁶⁸⁾
3,5-Di-tert-butyltoluol⁶⁹⁾
tert-Butylbenzol⁸²⁾
 α -Brombenzylcyanid⁸³⁾
3,4-Dihydroisochinolin⁸⁴⁾

L 3 Darstellungsmethoden

L 3.1 2-(N,N-Diaryl)amino-2-arylacetonitrile 12 und 2-(N-Aryl,N-methyl)amino-2-arylacetonitrile 20

O,3 Mol Amin, O,45 Mol Benzaldehyd und O,45 Mol Kaliumcyanid werden in 400 cm³ Eisessig 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt, wobei farblose Kristalle ausfallen. Die Fällung wird durch Kühlen mit Eiswasser vervollständigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol unkristallisiert. Die Ausbeuten betragen zwischen 50% und 80%.

12a 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-phenylacetonitril

12b 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril

12c 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-phenylacetonitril

12d 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril

12e 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(4-fluorphenyl)acetonitril

12f 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2-methylphenyl)acetonitril

12g 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)]amino-2-(2-methylphenyl)acetonitril

- 12h 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2,4,6-trimethylphenyl)acetonitril
- 12i 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-(2,4,6-trimethylphenyl)acetonitril
- 12j 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-(2,4,6-trimethoxyphenyl)acetonitril
- 12k 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2-chlorphenyl)acetonitril
- 12l 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-(2-chlorphenyl)acetonitril
- 12ma 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2,4-dichlorphenyl)acetonitril
- 12m 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-(2,4-dichlorphenyl)acetonitril
- 12na 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2-chlor-4-tert-butylphenyl)acetonitril
- 12n 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-(2-chlor-4-tert-butylphenyl)acetonitril
- 12o 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2,6-dichlorphenyl)acetonitril
- 12p 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-(2,6-dichlorphenyl)acetonitril
- 12q 2-(N,N-Diphenyl)amino-2-(2-bromphenyl)acetonitril
- 12r 2-[N,N-Bis(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-(2-bromphenyl)acetonitril

20a 2-(N-Methyl,N-phenyl)amino-2-phenylaceto-
nitril

20b 2-(N-Methyl,N-phenyl)amino-2-(3,5-di-tert-
butylphenyl)acetonitril

20b-D₃ 2-(N-Phenyl,N-trideuteriomethyl)amino-2-
(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril

Tabelle 16: Analytische Daten der Nitrile 12 und 20

* = -C ¹⁵ N							
	mp.	Sum.-F.	MS	Analyse			
	°C	(Mol-m.)	M ⁺	C	H	N	
<u>12a</u>	102	C ₂₀ H ₁₆ N ₂ (284,36)	284	ber. 84,48	5,67	9,85	
				gef. 84,58	5,59	9,57	
<u>12b</u>	74	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ (396,55)	396	ber. 84,80	8,13	7,06	
				gef. 84,83	8,06	7,11	
<u>12c</u>	117	C ₃₆ H ₄₈ N ₂ (508,80)	508	ber. 84,98	9,51	5,51	
				gef. 84,83	9,57	5,79	
<u>12d</u>	145	C ₄₄ H ₆₄ N ₂ (620,93)	620	ber. 85,11	10,39	4,51	
				gef. 84,91	10,26	4,62	
<u>12d</u> *	145	C ₄₄ H ₆₄ N ₂ (621,93)	621				
<u>12e</u>	139	C ₃₆ H ₄₇ N ₂ (526,73)	526	ber. 82,08	8,99	5,32	
				gef. 82,47	8,84	5,34	

<u>12e</u> *	139	$C_{36}H_{47}FN_2$	527				
		(527,78)					
<u>12f</u>	119	$C_{21}H_{18}N_2$	298	ber.	84,07	6,08	9,39
		(298,39)		gef.	84,24	6,17	9,29
<u>12g</u>	140	$C_{37}H_{50}N_2$	522	ber.	85,00	9,64	5,36
		(522,82)		gef.	85,05	9,43	5,70
<u>12h</u>	175	$C_{23}H_{22}N_2$	326	ber.	84,63	6,79	8,58
		(326,44)		gef.	84,93	6,88	8,55
<u>12i</u>	175	$C_{39}H_{54}N_2$	550	ber.	85,04	9,88	5,09
		(550,87)		gef.	84,87	9,62	4,95
<u>12i</u> *	175	$C_{39}H_{54}N_2$	551				
		(551,87)					
<u>12j</u>	192	$C_{39}H_{54}N_2O_3$	598	ber.	78,22	9,09	4,68
		(598,84)		gef.	78,40	8,94	4,83
<u>12j</u> *	192	$C_{39}H_{54}N_2O_3$	599				
		(599,84)					
<u>12k</u>	118	$C_{20}H_{15}ClN_2$	318	ber.	75,35	4,74	8,79
		(318,81)		gef.	75,44	4,64	8,71
<u>12l</u>	149	$C_{36}H_{47}ClN_2$	542	ber.	79,60	8,72	5,16
		(543,24)		gef.	79,60	8,54	4,93
<u>12l</u> *	149	$C_{36}H_{47}ClN_2$	543				
		(544,24)					
<u>12ma</u>	107	$C_{20}H_{14}Cl_2N_2$	352	ber.	68,00	3,99	7,93
		(353,25)		gef.	67,87	3,85	7,83

<u>12m</u>	188	$C_{3,6}H_{4,6}Cl_2N_2$	576	ber.	74,85	8,03	4,85
		(577,68)		gef.	75,07	8,20	5,01
<u>12na</u>	169	$C_{2,4}H_{2,3}ClN_2$	374	ber.	76,89	6,18	7,47
		(374,92)		gef.	76,93	6,18	7,56
<u>12n</u>	172	$C_{4,0}H_{5,5}ClN_2$	598	ber.	80,16	9,25	4,67
		(599,35)		gef.	80,22	8,92	4,95
<u>12o</u>	145	$C_{2,0}H_{1,4}ClN_2$	352	ber.	68,00	3,99	7,93
		(353,25)		gef.	67,92	3,87	7,84
<u>12p</u>	190	$C_{3,6}H_{4,6}ClN_2$	576	ber.	74,85	8,03	4,85
		(577,68)		gef.	74,76	7,95	5,07
<u>12p</u> *	190	$C_{3,6}H_{4,6}ClN_2$	577				
		(578,68)					
<u>12q</u>	129	$C_{2,0}H_{1,5}BrN_2$	362	ber.	66,13	4,16	7,71
		(363,26)		gef.	65,93	4,13	7,62
<u>12r</u>	137	$C_{3,6}H_{4,7}BrN_2$	568	ber.	73,85	8,06	4,77
		(587,70)		gef.	73,48	8,06	4,90
<u>20a</u>	67	$C_{1,5}H_{1,4}N_2$	222	ber.	81,05	6,35	12,60
		(222,28)		gef.	81,11	6,46	12,75
<u>20b</u>	88	$C_{2,3}H_{3,0}N_2$	334	ber.	82,58	9,04	8,38
		(334,49)		gef.	81,83	9,08	8,57
<u>20b-D</u> ₃	82	$C_{2,3}D_3H_{2,7}N_2$	337	ber.	81,85	9,04	8,30
		(337,51)		gef.	81,76	9,13	8,19

L 3.2 2-(N-Isopropyl,N-phenyl)amino-2-phenyl-
acetonitril 20c und 2-[N-Isopropyl,N-
(3,5-di-tert-butylphenyl)] amino-2-phenyl-
acetonitril 20d

Zu lg N-Isopropylanilin⁸¹⁾ in 6 cm³ trockenem Dimethylformamid werden 0,75g Triethylamin und 1,45g α -Brombenzylcyanid⁸⁵⁾ zugegeben und 45 Min. bei 50°C gerührt. Die Mischung wird auf Eis gekippt und durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht. 20c entsteht als Nebenprodukt neben Diphenylbernsteinsäuredinitril in etwa 5% Ausbeute. Bei der Umkristallisation aus Methanol fällt Diphenylbernsteinsäuredinitril aus, so daß sich 20c in der Lösung anreichert. 20c kann nicht analysenrein erhalten werden, da es sich bei der Dünnschichtchromatographie zersetzt.

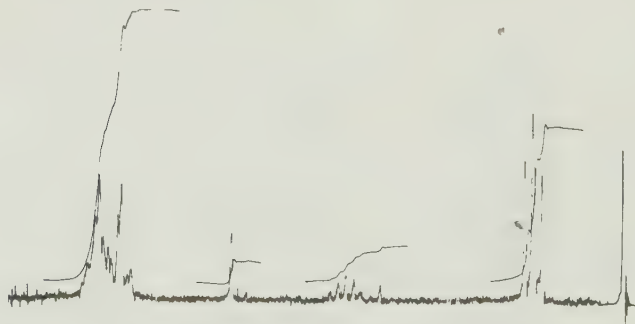


Abb. 30: NMR-Spektrum von 20c in CCl₄

20d: Molmasse: 362,54

MS: m/e = 362 (M⁺)

L 3.3 6-Cyan-5-methyl-2-tert-butyl-5,6-dihydro-
phenanthridin 34c

a) 1,2 Mol 4-tert.-Butylanilin⁸³⁾ wird mit 1 Mol 2-Chlorbenzaldehyd⁷⁸⁾, 0,2g 4-Toluolsulfonsäure und 200 cm³ Toluol versetzt und am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis kein Reaktionswasser mehr abgeschieden wird. Dann schüttelt man die erkaltete Reaktionslösung zur Beseitigung der 4-Toluolsulfonsäure zweimal mit wenig Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Das entstandene N-(2-Chlorbenzyliden)-(4-tert-butyl)anilin wird säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) gereinigt.

NMR : (CCl₄) 8,75(1H,s); 7,4-6,9(8H,m); 1,34(9H,s)

b) N-(2-Chlorbenzyliden)-(4-tert-butyl)anilin wird nach der Methode von Kessar⁸⁴⁾ mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zum 2-tert.-Butylphenanthridin cyclisiert.

c) 2-tert.-Butylphenanthridin wird mit Methyljodid und Kaliumcyanid nach der Methode von Tinkler³⁹⁾ zum 6-Cyan-5-methyl-2-tert-butyl-5,6-dihydrophenanthridin 34c umgesetzt und aus Ethanol umkristallisiert.

NMR : (CCl₄) 7,8-6,5(7H,m); 4,9(1H,s); 2,95(3H,s);
1,3(9H,s)

L 3.4 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin 45

3,4-Dihydroisochinolin⁸⁶⁾ wird mit einem Ueberschuß Methyljodid versetzt und mit einem Glasstab gerieben, bis das 3,4-Dihydroisochinolin-Jodmethylat auskristallisiert. Das Jodmethylat wird in der eben notwendigen Menge Ethanol gelöst, mit einer äquimolaren konz. wässrigen Kaliumcyanidlösung versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis sich das 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin 45 fest abscheidet. Es wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 70% m.p. 77°C

NMR (CCl₄) 7,1(4H, s); 4,6(1H, s); 2,9(3H, s); 2,6(4H, s)

MS m/e = 172(M⁺)

C₁₁H₁₂N₂ ber. C 76,71 H 7,02 N 16,27

(172,22) gef 76,72 7,16 16,27

45-D₁ m.p. 77°C

MS m/e = 175(M⁺) (175,22)

45-¹⁵N m.p. 77°C

MS m/e = 173(M⁺) (173,22)

L 3.5 3,3-Dimethylindolenin-Jodmethylat 48

3,3-Dimethylindolenin⁴⁹⁾ wird mit einem Ueberschuß von Methyljodid versetzt, wobei sich das Gemisch erwärmt und gelbe Kristalle ausfallen. Die Kristalle werden abgenutscht und trocken gesaugt.

L 3.6 1-Benzoyl-2-cyan-3,3-dimethylindolin 50

Zu 2 Mol Kaliumcyanid in 850 cm³ Wasser und 0,7 Mol 3,3-Dimethylindolenin werden unter intensivem Rühren und Außenkühlung mit Eis, 0,77 Mol Benzoylchlorid zufließen lassen. Das Rühren wird noch etwa 10 Min. fortgesetzt, die ausgefallene gelbe Masse von der überstehenden Lösung abgetrennt, mit 300 cm³ 10%-Salzsäure behandelt, abgesaugt und mit Wasser und Ether gewaschen.

NMR (CDCl₃) 7,3-6,8 (9H, m); 5,46 (1H, s);
1,4-1,2 (6H, d)

L 3.7 2-Cyan-1,3,3,5,5-pentamethylpyrrolidin 59

a) 3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolin⁵⁵⁾ wird unter Außenkühlung mit Eis mit einem Ueberschuß Methyljodid versetzt, wobei sich das 3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolin-Jodmethylat in gelben Kristallen abscheidet, die abgenutscht und trocken gesaugt werden.

m.p. 255-260°C

MS $m/e = 140(M^+ - J)$

NMR ($CDCl_3$) 9,52(1H,s); 3,8(3H,s); 2,23(2H,s);
1,66(12H,s)

b) 3,3,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolin-Jodmethylat wird in der gerade notwendigen Menge Ethanol gelöst und unter Rühren mit einer äquimolaren konz. wässrigen Kaliumcyanidlösung versetzt. Das 2-Cyan-1,3,3,5,5-pentamethylpyrrolidin 59 wird ausgeäthert und nach Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels säulenchromatographisch (Kieselgel/Benzol) gereinigt.

MS $m/e = 166(M^+)$ (166,26)

NMR ($CDCl_3$) 3,37(1H,s); 2,45(3H,s); 1,73(2H,2s);
1,4-1,0(12H,4s)

L 3.8 1-Cyano-1-(N,N-diphenyl)amino-3-phenylprop-
1-en 81

Arbeitsvorschrift siehe L 3.1 (analog zu 12)

m.p. 97°C

MS $m/e = 310(M^+)$

$C_{22}H_{18}N_2$	ber.	C 85,13	H 5,84	N 9,02
(310,40)	gef.	84,95	5,80	8,98

NMR (CCl_4) 7,43-6,73(15H,m); 6,37-6,1(1H,t);
3,3-3,15(2H,d)

M 3.10 2-Phenoxy-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril 91b

a) 3,5-Di-tert-butyltoluol⁶⁹⁾ 95 wird nach dem Verfahren von Schmid und Karrer⁸⁷⁾ mit N-Bromsuccinimid zum 3,5-Di-tert-butylbenzylbromid 96 umgesetzt.

Ausbeute: 85%

NMR (CCl_4) 7,6-7,3(3H,m); 4,5(2H,s); 1,37(18H,s)

b) 3,5-Di-tert-butylbenzylbromid 96 wird nach Organikumsvorschrift⁸⁸⁾ mit Kaliumcyanid zum 3,5-Di-tert-butylbenzylcyanid 97 umgesetzt.

Ausbeute: 80%

NMR (CCl_4) 7,3-7,0(3H,m); 3,6(2H,s); 1,37(18H,s)

c) 229g 3,5-Di-tert-butylbenzylcyanid 97, 500 cm³ Triethylenglykol und 112g Kaliumhydroxid werden unter gelindem Rückfluß bis zum Ende der Ammoniakentwicklung erhitzt. Dann wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt und mit 20%iger Schwefelsäure angesäuert, wobei sich 3,5-Di-tert-butylphenylessigsäure 98 in weißen Kristallen abscheidet. Umkristallisation aus Ligroin.

Ausbeute: 63%

d) 3,5-Di-tert-butylphenylelessigsäure 98 wird mit Methanol nach Organikumsvorschrift⁸⁹⁾ zum 3,5-Di-tert-butylphenylelessigsäuremethylester 99 umgesetzt.

Ausbeute: 82%

b.p. 99°C/0,01 Torr

e) 3,5-Di-tert-butylphenylelessigsäuremethylester 99 wird nach dem Verfahren von Schmid und Karrer⁸⁷⁾ mit N-Bromsuccinimid zum α -Brom-3,5-di-tert-butylphenylelessigsäuremethylester 100 umgesetzt.

Ausbeute: 82,5%

m.p. 83°C (CH₃OH)

MS m/e = 340;342 (M⁺)

C₁₇H₂₅BrO₂ ber. C 59.83 H 7,83

(341,29) gef. 59,96 7,46

NMR (CCl₄) 7,3(3H,s);5,2(1H,s);3,7(3H,s);

1,3(18H,s)

f) α -Brom-3,5-di-tert-butylphenylelessigsäuremethylester 100 wird mit Phenol nach dem Verfahren von Asthana⁶³⁾ zum α -Phenoxy-3,5-di-tert-butylphenylelessigsäuremethylester 101 umgesetzt.

Ausbeute: 65,8%

m.p. 83°C (CH₃OH)

MS m/e = 354(M⁺)

C₂₃H₃₀O₃ ber. C 77.93 H 8,53

(354,47) gef. 78,07 8,40

NMR (CCl₄) 7,30-6,65(8H,m); 5,4(1H,s); 3,6(3H,s);
1,3(18H,s)

g) α -Phenoxy-3,5-di-tert-butylphenylelessigsäure-methylester 101 wird mit Ammoniak nach dem Verfahren von Asthana⁶³⁾ zum α -Phenoxy-3,5-di-tert-butylphenylelessigsäureamid 102 umgesetzt.

Ausbeute: 51,4%

m.p. 145°C (C₂H₅OH)

MS m/e = 339(M⁺)

C ₂₂ H ₂ ,NO ₂	ber.	C 77,84	H 8,61	N 4,13
(339,46)	gef.	77,73	8,50	4,25

h) α -Phenoxy-3,5-di-tert-butylphenylelessigsäureamid 102 wird nach dem Verfahren von Asthana⁶³⁾ mit Phosphoroxitrichlorid zum 2-Phenoxy-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril 91b umgesetzt, säulenchromatographisch(Kieselgel/Benzol) gereinigt und aus Petroether(60-70) umkristallisiert.

Ausbeute: 25,8%

m.p. 92°C

MS m/e = 321(M⁺)

C ₂₂ H ₂ ,NO	ber.	C 82,20	H 8,47	N 4,36
(321,44)	gef.	82,17	8,55	4,29

Die direkte Umsetzung von α -Brom-3,5-di-tert-butyl-

benzylcyanid 97 und Phenol zum 2-Phenoxy-2-(3,5-di-tert-butylphenyl)acetonitril 91b ist nicht möglich.

L 3.11 2-Chlor-4-tert-butylbenzaldehyd

a) 2-Chlor-4-tert-butyltoluol⁹⁰⁾ wird mit N-Bromsuccinimid nach dem Verfahren von Schmid und Karrer⁸⁷⁾ zum 2-Chlor-4-tert-butylbenzylbromid umgesetzt.

Ausbeute: 73%

NMR (CCl_4) 7,13-6,9(3H,m); 2,2(2H,s); 1,2(9H,s)

b) 2-Chlor-4-tert-butylbenzylbromid wird nach dem Verfahren von Sommelet⁹¹⁾ mit Hexamethylenetetramin zum 2-Chlor-4-tert-butylbenzaldehyd umgesetzt.

Ausbeute: 63%

NMR (CCl_4) 10,25(1H,s); 7,8-7,1(3H,m); 1,3(9H,s)

L 4 Darstellung von Radikallösungen

Allgemeine Prozedur:

Eine etwa 10^{-1} m Lösung oder Aufschlammung der zur Radikalerzeugung notwendigen Ausgangssubstanz in Benzol oder Toluol wird in einem ESR-Rohr durch mehrfaches Einfrieren mit flüssigem Stickstoff,

Evakuieren (ca. 0,1 Torr) und Auftauen entgast. Die so vom Luftsauerstoff befreite Lösung wird unter Vakuum abgeschmolzen.

I α -(N,N-Diaryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale 11

- a) Belichten in Gegenwart von Di-tert-butylperoxid, Tetraarylhydrazin oder Tetracen bei Raumtemperatur
- b) Erhitzen in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme
- c) ESR-Doppelrohr: Ueberführung in das Anion mit wässriger Kaliumhydroxidlösung in Gegenwart von Dicyclohexano-18-Krone-6 und anschließen des Umfüllen der organischen Phase in den anderen Schenkel des Doppelrohres, wo Oxidation mit Bleidioxid erfolgt.

II α -(N-Alkyl,N-aryl)amino- α -cyanobenzyl-Radikale 19, 5-Alkyl-6-cyano-5,6-dihydrophenanthridinyl-Radikale 31, 2-Alkyl-1-cyan-1,2-dihydroisochinolyl-Radikale 36 und 1-Cyan-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolyl-Radikal 44

Wasserstoffabstraktion in Gegenwart von Tetracen durch Erhitzen in der entleuchteten Bunsenbrennerflamme oder Belichten bei Raumtemperatur.

- III 1-Alkyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolyl-Radikal 35
2-Cyan-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-Ra-
dikal 53
2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydropyridinyl-
Radikal 112
2-Carbomethoxy-1-methyl-1,2-dihydrochinolyl-
Radikal 114
Reduktion mit Zinkstaub durch Erhitzen in der
entleuchteten Bunsenbrennerflamme oder durch
Stehenlassen über Nacht.

M Literaturverzeichnis

- 1) O.Piloty und B.G.Schwerin, Ber.Dtsch.Chem. Ges., 34, 1870, 2354(1901)
- 2) S.Goldschmidt und K.Renn, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 55, 628(1922)
- 3) A.T.Balaban, Rev.Roum, de Chim., 16, 725(1971)
vgl. auch W.C.Danen und F.A.Neugebauer, Angew.Chem., 87, 823(1975)
- 4) K.U.Ingold, Acc.Chem.Res., 9, 13(1976)
- 5) R.W.Baldock, P.Hudson, A.R.Katritzky und F.Soti, JCS Perkin 1, 1974, 1422
- 6) L.de Vries, J.Org.Chem., 38, 2604(1973)
- 7) A.R.Katritzky und F.Soti, JCS Perkin 1, 1974, 1427
- 8) H.G.Aurich und F.Baer, Chem.Ber., 101, 1770(1968)
- 9) M.M.Chen, K.V.Sane, R.J.Walter und J.A.Weil, J.Phys.Chem., 65, 713(1961)
- 10) D.H.Anderson, P.J.Frank und H.S.Gutowsky, J.Chem.Phys., 32, 196(1960)
- 11) A.H.Maki und D.H.Geske, JACS, 83, 1852(1961)
- 12) A.Carrington, A.Hudson und H.C.Longuet-Higgins, Mol.Phys., 9, 377(1965)
- 13) H.M.McConnell, J.Chem.Phys., 24, 764(1956)
- 14) L.C.Snyder und T.Amos, J.Chem.Phys., 42, 3670(1965)

- 15a) K.Scheffler und H.B.Stegmann, 'Elektronen-
spinresonanz', Springer-Verlag, Berlin 1970, 186
- 15b) P.H.Rieger und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys.,
37, 2795 (1962)
- 16) P.T.Frangopol, M.Frangopol, N.Negoita und
A.T.Balaban, Rev.Roum.de Chim., 14, 385 (1969)
- 17) H.Czepluch, Dissertation, Marburg 1979 (in Vor-
bereitung)
- 18) H.G.Aurich, K.Hahn, K.Stork und W.Weiss, Tetra-
hedron, 33, 969 (1977)
- 19) Dieser Q-Wert ist für die Berechnung der Spin-
dichte in Diarylaminylnradikalen und in Tri-
bzw. Diarylaminradikalkationen verwandt wor-
den:

F.A.Neugebauer und S.Bamberger, Chem.Ber., 107,
2362 (1974)

F.A.Neugebauer, S.Bamberger und W.R.Groh, Chem.
Ber., 2406 (1975)
- 20) A.Calder, A.R.Forrester, J.W.Emsley, G.R.Luck-
hurst und R.A.Storey, Mol.Phys., 18, 481 (1970)
- 21) J.A.Pople und D.L.Beveridge, J.Chem.Phys.,
49, 4725 (1968)
- 22) P.Brovetto und S.Ferroni, Il Nuovo Cimento,
5, 142 (1957)
- 23) F.C.Adam und F.J.Weissman, JACS, 80, 2057 (1958)
- 24) siehe z.B.: L.Salem, 'The Molecular Orbital
Theory of Conjugated Systems', Chap.2,
W.A.Benjamin, Inc., New York, 1966

- 25) Das wurde z.B. für das 1,1-Diphenyl-1-ethyl-Radikal gezeigt: K.Schreiner und A.Berndt, Tet.Let., 1973, 4083. Auch für das Benzylradikal³³⁾ und das α, α -Dimethylbenzylradikal³³⁾ ergibt sich diese Schlußfolgerung, wenn man alle Spindichten summiert und die Spindichte am 'blinden' C-Atom aus der Differenz zur Gesamtspindichte $\sum \rho = 1$ ermittelt.
- 26) L.de Vries, JACS, 99, 1982 (1977)
- 27) E.Ward und R.V.Lloyd, J.Chem.Phys., 53, 3932 (1970)
- 28) C.J.Michejda und W.P.Hoss, JACS, 92, 6298 (1970)
- 29) B.R.Cowley und W.A.Waters, J.Chem. Soc., 1961, 1228
- 30) K.M.Johnston, G.H.Williams und H.J.Williams, J.Chem.Soc.B, 1966, 1114
- 31) K.Scheffler und H.B.Stegmann, 'Elektronenspinresonanz', Springer-Verlag Berlin 1970, S.174
- 32) W.Ahrens, Dissertation, Marburg 1976
- 33) A.Hudson und A.H.Hussain, J.Chem.Soc.B, 1969, 793
- 34) K.Schreiner und A.Berndt, Angew.Chem., 87, 285 (1975); Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 14, 366 (1975)
- 35) J.R.Roberts und K.U.Ingold, JACS, 95, 3228 (1973)
- 36) S.F.Nelson und R.T.Landis, JACS, 95, 8708 (1973)
- 37) G.Capelet-Lelourneux, H.Lemaire und A.Rassat, Bull.Soc.Chim.France, 1965, 3284
- 38) J.Pannell, Mol.Phys., 5, 291 (1962)

- 39) C.K.Tinkler, J.Chem.Soc., 89, 861 (1906)
- 40) A.D.McLachlan, Mol.Phys., 3, 233 (1960)
- 41) A.Streitwieser, 'Molecular Orbital Theory for Organic Chemists', New York-London 1961, S.117
- 42) E.Heilbronner und H.Bock, 'Das HMO-Modell und seine Anwendung', Verlag Chemie, Weinheim 1968, S.155
- 43) S.L.Barton und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys., 39, 1793 (1963)
- 44) P.H.Rieger und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys., 39, 609 (1963)
- 45) H.Böhme und K.-P.Stöcker, Chem.Ber., 105, 1578 (1972)
- 46) A.Kaufmann und A.Albertini, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 42, 3776 (1906)
- 47) A.Kaufmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 51, 121 (1918)
- 48) F.M.Hamer, J.Chem.Soc., 1939, 1008
- 49) J.W.Bridges und R.T.Williams, Biochem.J., 107(2), 225 (1968)
- 50) A.Reissert, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 38, 1610 (1905)
- 51) H.Rupe, R.Paltzer und K.Engel, Helv.Chim.Acta, 20, 209 (1937)
- 52) A.Kaufmann und P.Dändliker, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 46, 2924 (1913)
- 53) R.I.Ellin, JACS, 80, 6588 (1958)

- 54) J.K.Dohrmann und R.Becker, *J.Mag.Res.*, 27,
371(1977)
- 55) R.Bonnet, *J.Chem.Soc.*, 1965, 2313
- 56) D.St.C.Black, V.M.Clark, R.S.Thakur und Lord
Todd, *JCS Perkin 1*, 1976, 1951
- 57) G.F.Morris und C.R.Hauser, *J.Org.Chem.*, 1961,
26, 4741
- 58) N.E.Heimer, *J.Org.Chem.*, 1977, 47, 3767
- 59) R.F.Collins und T.Henshall, *J.Chem.Soc.*,
1956, 1881
- 60) J.C.Stowell, *J.Org.Chem.*, 36, 3055(1971)
- 61) A.Mackor Th.A.J.W.Wajer, Th.J.de Boer und
J.D.W. van Voorst, *Tet.Let.*, 2115(1966)
- 62) R.F.Collins und T.Henshall, *J.Chem.Soc.*,
1956, 1881
- 63) T.C.Asthana, S.K.Gurta, M.C.Khosla und Nitya
Anand, *Ind. J. of Chem.*, 8, 1096(1970)
- 64) F.A.Neugebauer und S.Bamberger, *Chem.Ber.*,
105, 2058(1972)
- 65) H.Meerwein, *Houben-Weyl Bd. VI/3*, S.300(1965)
- 66) R.Lukes, J.Kloubek, K.Blaha und J.Kovar, *Chem.*
Listy, 50, 1466(1956)
- 67) W.H.Mills und F.M.Hamer, *J.Chem.Soc.*, 121,
2008(1922)
- 68) H.Wieland und H.Fressel, *Annalen*, 392, 146(1912)
- 69) J.Geuze, C.Ruinard, J.Soeterbroek, P.E.Verkaide
und B.M.Wepster, *Rec.Trav.Chim.*, 75, 301(1956)

- 70) D.H.Clemens und W.D.Emmons, JACS, 83, 2588(1961)
- 71) M.Zief und J.P.Mason, J.Org.Chem., 8, 1(1943)
- 72) A.T.Balaban, M.T.Caproin, N.Negoita und R.C. Baican, Tet.Let., 1974(47), 4091
- 73) I.J.Rinkes, Chem.Zentralblatt, 1919 I, 821
- 74) M.G.J.Beets, W.Meerburg und H. van Essen, Rec.Trav.Chim., 78, 570(1959)
- 75) L.Gattermann und F.Maffezoli, Ber.Dtsch. Chem.Ges., 36, 4152(1903)
- 76) L.Gattermann, Annalen, 347, 374(1906)
- 77) J.Herzig und F.Wenzel, Monatsh.Chem., 24, 863(1903)
- 78) H.Erdmann und E.Schwechten, Annalen, 260, 53(1890)
- 79) J.R.Geigi, Chem.Zentralblatt, 1908 II, 363
- 80) C.M.Stuart, J.Chem.Soc., 53, 140(1888)
- 81) K.A.Schellenberg, J.Org.Chem., 28, 3259(1963)
- 82) M.Senkowski, Ber.Dtsch.Chem.Ges., 23, 2413(1890)
- 83) C.Willgerodt und E.Rampacker, Ber.Dtsch.Chem. Ges., 34, 3667(1901)
- 84) S.V.Kessar, R.Gopal und M.Singh, Tetrahedron, 29, 167(1973)
- 85) W.Steinkopf, W.Mieg und J.Herold, Ber.Dtsch. Chem.Ges., 53, 1146(1920)
- 86) E.Schmitz, Chem.Ber., 91, 1133(1958)
- 87) H.Schmid und P.Karrer, Helv.Chim.Acta, 29, 573(1946)

- 88) Organikum, 11. Auflage, Berlin 1972, S. 240, Var. B 1
- 89) Organikum, 11. Auflage, Berlin 1972, S. 441, Var. B
- 90) L.M. Stock und H.C. Brown, JACS, 81, 5615 (1959)
- 91) F. Mayer und A. Sieglitz, Ber. Dtsch. Chem. Ges.,
55, 1846, 1857 (1922)
- 92) B.G. Segal, M. Kaplan und G.K. Fraenkel, J. Chem.
Phys., 43, 4191 (1965)
- 93) K. Scheffler und H.B. Stegmann, Ber. d. Bunsenge-
sellschaft f. phys. Chemie, 67, 864 (1963)
- 94) P.H.H. Fischer und F.A. Neugebauer, Z. f.
Naturf., 19a, 1514 (1964)
- 95) H.G. Viehe, Angew. Chem., 90(9), 741 (1978)
- 96) S.C. Temin, J. Org. Chem., 22, 1714 (1957)
- 97) H. Watanabe, Y. Ikegami und S. Seto, Chem. Let. 1972,
1107

Herrn Prof.Dr.Aurich

unter dessen Anleitung diese Arbeit entstand,
danke ich für seine in zahlreichen Diskussionen
gewährte Unterstützung und seine Hilfe bei der
Interpretation der ESR-Spektren.

Lebenslauf

Geburtstag:	15.09.1948
Geburtsort:	Biedenkopf
Eltern:	Elly und Ernst Deuschle
1955 - 1959:	Besuch der Volksschule in Biedenkopf
1959 - 1968:	Besuch des Gymnasiums in Biedenkopf
1968:	Abitur
WS 68/69:	Beginn des Studiums der Physik und Mathematik in Marburg
SS 71:	Beginn des Chemiestudiums in Marburg
Okt.1973:	Vordiplom
Okt.1975:	Hauptdiplom
Nov.75 - Mai 76:	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Pro.Dr. H.G.Aurich
Juli 76 - Nov.78:	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. H.G.Aurich

1911/12

1912/13

1913/14

1914/15

1915/16

1916/17

1917/18

1918/19

1919/20

1920/21

1921/22

1922/23

1923/24

1924/25

1925/26

1926/27

1927/28

1928/29

1929/30

1930/31

1931/32

1932/33

1933/34

1934/35

1935/36

1936/37

1937/38

1938/39

